

SÉRIE A, N° 719.

N° D'ORDRE :

1482.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Eugène CORNEC.

Préparateur à la Faculté des Sciences de Rennes.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE LA
NEUTRALISATION.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *21/4/12* 1912, devant la Commission d'Examen.

MM. BOUTY, *Président.*
G. URBAIN, } *Examineurs.*
JEAN PERRIN, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1912

11/13

11/13

SÉRIE A, N° 719.

N° D'ORDRE :

1482.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Eugène CORNEC,

Préparateur à la Faculté des Sciences de Rennes.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE LA
NEUTRALISATION.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 *juin* 1912, devant la Commission d'Examen,

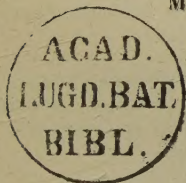
MM. BOUTY,

Président.

G. URBAIN,

JEAN PERRIN,

} *Examineurs.*



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1912

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur..	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	{ CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	Gaston BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÖNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
Professeurs.....	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	Gabriel BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	Émile BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	Jean PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	H. ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	N.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	Léon BERTRAND.....	Géologie.
Professeurs adjoints...	Rémy PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	COTTON.....	Physique.
	LESPIEAU.....	Chimie.
	GENTIL.....	Pétrographie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Secrétaire.....	D. TOMBECK.	

A

MONSIEUR J. CAVALIER,

RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE POITIERS.

Hommage de reconnaissance
et de respectueuse affection.

A

MONSIEUR G. URBAIN,

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

Respectueux hommage.

PREMIÈRE THÈSE.

CONTRIBUTION

A

L'ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE

DE LA

NEUTRALISATION.

INTRODUCTION.

L'étude des variations des propriétés physiques des mélanges de deux corps avec la composition du mélange est éminemment propre à renseigner sur les combinaisons que ces corps sont susceptibles de former. La méthode est aujourd'hui absolument classique et, dans tous les cas, qu'il s'agisse de métaux, de métalloïdes, de sels ou de composés organiques, elle a fourni de remarquables résultats. Les propriétés les plus diverses sont tour à tour employées; par exemple on utilise, dans le cas des alliages métalliques, le point de fusion commençante, le point de fusion finissante, la densité, la conductibilité électrique, le magnétisme, etc. On sait que les différentes méthodes basées sur l'emploi de ces propriétés ont, pour le but qu'on se propose : déceler les composés définis, des valeurs très

inégales. Les courbes relatives à chaque propriété ne font pas double emploi, elles sont plus ou moins instructives et tel composé, fort bien indiqué par la variation d'une constante physique, peut passer complètement inaperçu, si l'on en utilise une autre.

Si l'on veut connaître de même les différents composés que deux corps sont susceptibles de former à l'état dissous, on pourra préparer à l'aide de ces corps toute une gamme de solutions de composition variable et étudier comment les constantes physiques varient avec la composition de ces solutions. Les sujets d'étude seront nombreux; par exemple : neutralisation d'un acide par une base, formation d'acides, de sels ou de bases complexes, action mutuelle de composés organiques, transformations avec le temps, etc.

La conductibilité électrique a été utilisée d'une manière systématique pour étudier la *neutralisation des acides par les bases*; elle a donné lieu dans ces dernières années à un assez grand nombre de Mémoires ⁽¹⁾ et elle a conduit à d'intéressants résultats. Étant donnée l'importance ainsi attachée au phénomène de neutralisation, il nous a semblé qu'il était intéressant de l'étudier en se servant de la *variation du point de congélation*. A notre connaissance, cette étude n'avait été faite pour aucun acide.

Pour connaître la valeur de la méthode, nous avons d'abord examiné des acides de forces différentes dont la formule et la basicité étaient connues sans ambiguïté.

Ensuite, nous nous sommes particulièrement attaché à l'étude de quelques acides minéraux dont la formule et la basicité ne sont pas clairement établies. Si, en effet, la

(1) Voir en particulier : D. BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. XXIII, 1891, p. 5; MIOLATI et MASCETI, *Gaz. ch. ital.*, t. XXXI, 1^{er} sem., 1901, p. 93; THIEL et ROEMER, *Zeit. phys. Ch.*, t. LXIII, 1908, p. 711; BRUNI, *Zeit. phys. Ch.*, t. LXIX, 1909, p. 69; DUTOIT, *Confér. Soc. chim.*, mars 1910.

cryoscopie ne permet pas de déterminer à coup sûr le poids moléculaire d'un électrolyte, elle donne souvent de précieuses indications sur ce poids moléculaire.

Dans un certain nombre de cas, nous avons enfin utilisé les variations de l'*indice de réfraction* pour obtenir soit des confirmations, soit des renseignements complémentaires.

Le point de départ, assez éloigné, de ce travail est une étude des éthers hypophosphoriques que j'avais commencée sur le conseil de M. Cavalier. J'ai reçu, comme élève et comme préparateur, l'hospitalité la plus complète dans son laboratoire personnel de la Faculté des Sciences de Rennes, et si j'ai été privé trop tôt de ses conseils et de ses critiques, son départ n'a point interrompu les marques de l'intérêt qu'il m'a toujours porté. Je suis heureux de pouvoir lui exprimer ici ma respectueuse affection et ma profonde reconnaissance.

Mes recherches ont été poursuivies et terminées dans le service de M. Bouzat, professeur à la Faculté de Rennes; je le remercie vivement de la sympathie et de la bienveillance qu'il m'a toujours témoignées.

Je remercie également M. Perrier, professeur adjoint; M. Conduché, maître de conférences, et mon ami Artus, chef de travaux, à la complaisance desquels j'ai souvent eu recours.

J'ai enfin reçu de M. Urbain, professeur à la Faculté des Sciences de Paris, le plus bienveillant accueil et de précieux encouragements. Je ne saurais l'oublier.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

Procédés de mesure
et mode de représentation graphique.

Dans chaque cas, les solutions de l'acide et de la base dont on veut étudier l'action mutuelle sont amenées, par dilution, au même titre moléculaire. Les solutions devant être soumises aux mesures sont obtenues en mélangeant, dans des proportions variables, les deux solutions précédemment préparées. Les mélanges sont effectués avec des pipettes ou des burettes dont la graduation a été vérifiée.

Le titre commun aux solutions de l'acide et de la base est choisi assez petit pour que les différentes solutions de compositions intermédiaires entre l'acide et la base puissent être préparées et refroidies jusqu'à leur point de congélation sans qu'il y ait précipitation de sel. Cette condition réalisée nous avons pris, chaque fois que cela était possible, le titre assez grand pour qu'aucune des solutions intermédiaires ne se congèle à une température supérieure à $-0^{\circ},3$; les phénomènes observés sont, en effet, d'autant moins nets que les températures de congélation se rapprochent de celle de l'eau pure.

Les déterminations de point de congélation ont été faites par la méthode cryoscopique de Raoult. Le réfrigérant est constitué par un bain de sulfure de carbone refroidi par un mélange de glace et de sel, il est traversé par un courant d'air sec. La température désirée, inférieure de 2° à 3° à la température de congélation, est obtenue en introduisant dans le réfrigérant du sulfure à la température ordinaire ou du sulfure énergiquement re-

froidi, et en faisant varier la vitesse du courant d'air. Dans le but d'obtenir une économie de temps notable, les solutions à étudier sont refroidies dans un autre bain au voisinage de la température de congélation avant d'être introduites dans l'éprouvette cryoscopique. L'éprouvette en verre mince mesure 4^{cm} de diamètre et 20^{cm} de long; le volume des solutions est voisin de 100^{cm}³. Les surfusions sont de 0°,13 à 0°,4. Les lectures ont été faites soit sur un thermomètre de Baudin divisé en cinquantièmes de degré, soit sur un thermomètre de Beckmann à enveloppe d'air du type métastatique divisé en centièmes de degré. Le zéro du thermomètre était déterminé au début et à la fin de chaque journée d'étude.

Pour permettre de se faire une idée de la précision obtenue, nous indiquons dans le Tableau ci-dessous quelques déterminations faites sur des solutions de KCl et en regard les nombres obtenus par interpolation des valeurs de Raoult indiquées dans son Mémoire sur la cryoscopie de précision ⁽¹⁾.

Poids de KCl dans 100 ^g d'eau.	Abaissements.	
	Corneec.	Raoult. (Interpolation).
3,9603	1,760	1,762
1,9618	0,892	0,886
0,9869	0,454	0,451
0,5515	0,260	0,257
0,3538	0,169	0,165

Remarque. — Les solutions de potasse et de soude étaient préparées à partir de la potasse et de la soude du sulfate préalablement lavées et elles étaient conservées sous une couche de pétrole. Malgré ces précautions, nous avons constaté que les abaissments présentés par diverses solutions de même titre, préparées au cours de notre travail,

(¹) RAOULT, *Ann. de Ch. et Phys.*, 7^e série, t. XVI, 1899.

présentaient, en raison de la carbonatation impossible à éviter complètement, des écarts supérieurs aux erreurs d'expériences. Ainsi, sept solutions différentes de soude à $0^m,5$ par litre ont donné les abaissements suivants : $1^{\circ},687 - 1^{\circ},691 - 1^{\circ},700 - 1^{\circ},700 - 1^{\circ},702 - 1^{\circ},703 - 1^{\circ},705$; l'écart maximum est de $0^{\circ},018$.

Représentation graphique. — Une solution formée par le mélange de (a^{cm^3} de base) avec ($100 - a^{cm^3}$ d'acide) présente un abaissement du point de congélation égal à Δ ; c'est-à-dire qu'elle se congèle à une température inférieure de Δ à la température de congélation de l'eau pure. Nous avons traduit graphiquement les résultats en portant les valeurs de a en abscisses et celles de Δ en ordonnées.

Le procédé de représentation est donc analogue à celui habituellement employé dans l'étude des alliages, mais il se rapporte aux volumes et non aux poids. Il est également relatif aux proportions moléculaires de l'acide et de la base, car nous avons pris, sauf indication contraire, l'acide et la base qui devaient réagir de même titre moléculaire. Par suite, si l'on représente par rapport aux mêmes axes, la neutralisation de plusieurs acides par plusieurs bases, les points figuratifs des solutions correspondant au même rapport moléculaire de l'acide et de la base se trouveront sur une même parallèle à l'axe des ordonnées. Par exemple, les points correspondants à toutes les solutions qui contiennent une molécule de base pour une molécule d'acide, se trouveront sur une droite d'abscisse 50.

Dans l'étude de la neutralisation suivie par la conductibilité électrique, Miolati et Masceti ⁽¹⁾, Bruni ⁽²⁾ et divers auteurs ont adopté une représentation différente. Leurs

⁽¹⁾ MIOLATI et MASCETI, *Gazz. ch. ital.*, t. XXXI, 1901, p. 93.

⁽²⁾ BRUNI, *Atti d. Accad. Lincei*, t. XVII, 2^e sem., 1908, p. 295.

solutions sont préparées de telle manière qu'elles renferment toutes, dans le même volume, la même quantité d'acide et des quantités variables d'alcali; ils portent la conductibilité en ordonnées et la quantité d'alcali en abscisses.

Nous avons adopté notre mode de représentation avant tout examen bibliographique; nous avons jugé bon de le conserver, car, absolument symétrique par rapport à l'acide et à la base, il convient particulièrement bien au cas où les solutions étudiées sont des mélanges en proportions quelconques de l'acide et de la base. Il est, d'ailleurs, analogue à celui adopté par Daniel Berthelot ⁽¹⁾.

CHAPITRE II.

Acides monobasiques.

Nous étudierons d'abord la neutralisation de quelques acides monobasiques de forces différentes par une base forte : la potasse ou la soude.

Acide chlorhydrique. — Les différentes solutions étudiées ont été faites en mélangeant en proportions variables deux solutions, l'une d'acide chlorhydrique, l'autre de soude, ces deux solutions contenant chacune une demi-molécule dans un litre.

Acide chlorhydrique ($0^{\text{mol}},5$ au litre) et *soude* ($0^{\text{mol}},5$ au litre).

Acide pour 100.	Base pour 100.	Abaissements.
100	0	⁰ 1,865
90	10	1,660
80	20	1,460
75	25	1,359
70	30	1,267
60	40	1,083
55	45	0,987

(1) D. BERTHELOT, *Ann. Ch. Phys.*, 6^e série, t. XXIII, 1891, p. 5.

Acide pour 100.	Base pour 100.	Abaissements.
50	50	0,890
45	55	0,960
40	60	1,031
30	70	1,190
25	75	1,272
20	80	1,354
10	90	1,523
0	100	1,705

Lorsqu'on ajoute de la soude à l'acide chlorhydrique, l'abaissement du point de congélation diminue; il diminue jusqu'à ce qu'on ait ajouté 1^{mol} de soude pour 1^{mol} d'acide. Si l'on poursuit l'addition de soude, il augmente, au contraire, jusqu'à la soude pure.

Le graphique représentant le phénomène (fig. 1) est

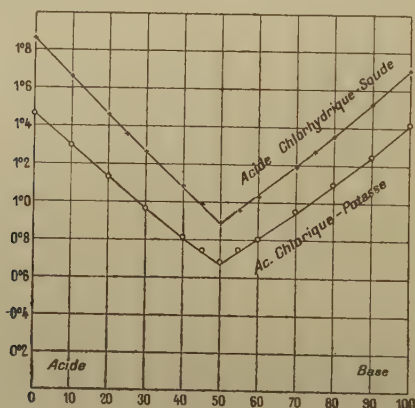


Fig. 1.

formé par deux branches de courbes se coupant en un point d'abscisse 50. Ce point, qui correspond au minimum d'abaissement de congélation, indique l'existence en solution d'un composé renfermant 1^{at} de sodium pour 1^{at} de chlore : le chlorure de sodium. Les solutions intermédiaires se comportent comme des mélanges, soit d'acide et de NaCl, soit de NaCl et de soude.

Acide perchlorique. — L'étude des mélanges d'acide perchlorique ($0^{\text{mol}},5$ au litre) et de soude ($0^{\text{mol}},5$ au litre) a offert, comme le montre le graphique (fig. 2), un phéno-

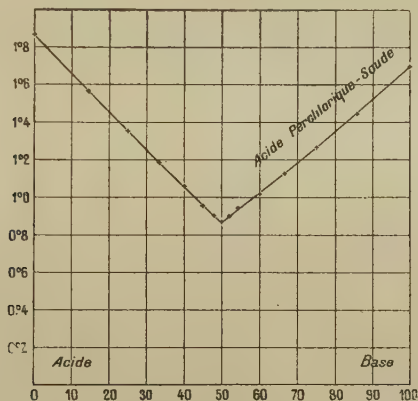


Fig. 2.

mène tout à fait analogue; les valeurs numériques sont même voisines de celles observées pour l'acide chlorhydrique et la soude.

Acide perchlorique ($0^{\text{mol}},5$ au litre) et *soude* ($0^{\text{mol}},5$ au litre).

Acide pour 100.	Base pour 100.	Abaissements.
100,0	0,0	1,867
85,7	14,3	1,567
75,0	25,0	1,354
66,6	33,3	1,187
60,0	40,0	1,057
54,5	45,5	0,952
52,0	48,0	0,900
50,0	50,0	0,872
48,0	52,0	0,900
45,5	54,5	0,940
40,0	60,0	1,019
33,3	66,6	1,127
25,0	75,0	1,267
14,3	85,7	1,445
0,0	100,0	1,700

Acide chlorique. — Une solution d'acide chlorique ($0^{\text{mol}},4$ au litre) neutralisée par de la potasse ($0^{\text{mol}},4$ au litre) a montré le même phénomène (*fig. 1*).

Acide chlorique ($0^{\text{mol}},4$ au litre) et *potasse* ($0^{\text{mol}},4$ au litre).

Acide pour 100.	Base pour 100.	Abaissements.
100	0	1,472
90	10	1,298
80	20	1,130
70	30	0,967
60	40	0,815
55	45	0,745
50	50	0,680
45	55	0,742
40	60	0,806
30	70	0,950
20	80	1,096
10	90	1,250
0	100	1,418

Acide acétique. — L'acide acétique ($0^{\text{mol}},5$ au litre),

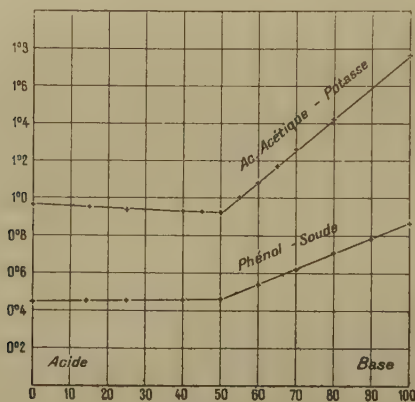


Fig. 3.

acide faible, neutralisé par la potasse ($0^{\text{mol}},5$ au litre), offre un diagramme peu différent (*fig. 3*) : il est bien encore

formé de deux branches qui se coupent en un point correspondant à l'acétate de potasse, mais l'abaissement du point de congélation de l'acide est, en raison de sa faible dissociation, beaucoup plus faible que dans le cas de l'acide chlorhydrique; il varie peu entre l'acide acétique et l'acétate neutre et la courbe est, par suite, presque parallèle à l'axe des abscisses.

Acide acétique ($0^{\text{mol}},5$ au litre) et *potasse* ($0^{\text{mol}},5$ au litre).

Acide pour 100.	Base pour 100.	Abaissements.
		⁰
100	0	0,966
85	15	0,950
75	25	0,936
60	40	0,930
55	45	0,925
50	50	0,925
45	55	1,002
40	60	1,080
35	65	1,170
30	70	1,255
20	80	1,420
0	100	1,760

Nous avons enfin étudié le phénol comme type de corps ne présentant pas la fonction acide proprement dite, mais ayant cependant un hydrogène remplaçable.

Phénol. — Le phénol ordinaire étant assez peu soluble dans l'eau, nous avons opéré avec une solution contenant $0^{\text{mol}},25$ au litre. La solution a été faite par pesée à partir du phénol chimiquement pur desséché au vide sulfurique; le titre a été vérifié par dosage à l'état de tribromophénol. L'abaissement du point de congélation ne varie pas sensiblement jusqu'à ce qu'on ait ajouté 1^{mol} de soude pour 1^{mol} de phénol; il augmente, au contraire, rapidement quand on poursuit l'addition de soude,

Phénol ($0^{\text{mol}},25$ au litre) et *soude* ($0^{\text{mol}},25$ au litre).

Phénol pour 100.	Soude pour 100.	Abaissements.
100,0	0,0	0
85,7	14,3	0,450
75,0	25,0	0,453
60,0	40,0	0,455
50,0	50,0	0,458
45,0	55,0	0,460
40,0	60,0	0,495
30,0	70,0	0,540
20,0	80,0	0,620
10,0	90,0	0,705
0,0	100,0	0,786
		0,860

Le graphique (fig. 3) indique encore de façon nette l'existence du phénate de soude en solution. Nous avons

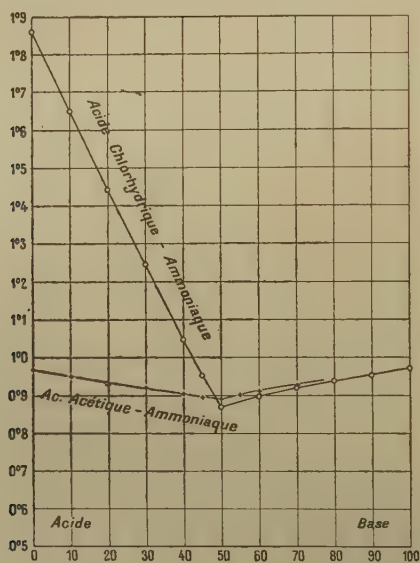


Fig. 4.

opéré également avec des solutions plus concentrées ($0^{\text{mol}},5$ au litre); l'allure du phénomène est la même, mais la solubilité du phénol étant dépassée, le diagramme complet n'a pu être établi.

Si nous examinons maintenant le cas d'un acide fort, l'acide chlorhydrique ($0^{\text{mol}},5$ au litre), neutralisé par une base faible, l'ammoniaque ($0^{\text{mol}},5$ au litre), nous constatons que le sel neutre est encore bien indiqué (fig. 4); l'abaissement de l'ammoniaque, base faible, est beaucoup plus petit que celui de la soude; l'abaissement varie peu entre le sel neutre et la base.

Acide chlorhydrique ($0^{\text{mol}},5$ au litre)
et *ammoniaque* ($0^{\text{mol}},5$ au litre).

Acide pour 100.	Base pour 100.	Abaissements.
		0
100	0	1,862
90	10	1,650
80	20	1,444
70	30	1,246
60	40	1,047
55	45	0,952
50	50	0,870
40	60	0,897
30	70	0,920
20	80	0,940
10	90	0,952
0	100	0,970

Enfin, dans le cas d'un acide faible (acide acétique, $0^{\text{mol}},5$) et d'une base faible (ammoniaque, $0^{\text{mol}},5$), les deux portions du graphique sont peu inclinées et elles se coupent sous un angle très ouvert.

Acide acétique ($0^{\text{mol}},5$ au litre) et *ammoniaque* ($0^{\text{mol}},5$ au litre).

Acide pour 100.	Base pour 100.	Abaissements.
		0
100	0	0,966
90	10	0,950
80	20	0,931
70	30	0,920
60	40	0,904
55	45	0,896
50	50	0,890
45	55	0,901
40	60	0,912
30	70	0,928
20	80	0,945
10	90	0,956
0	100	0,968

Nous voyons donc que, dans le cas des acides monobasiques, la variation de l'abaissement du point de congélation indique, indépendamment de toute hypothèse, et même pour des acides très faibles, l'existence des sels neutres en solution ⁽¹⁾. La cryoscopie se comporte comme un indicateur de la fin de la neutralisation.

CHAPITRE III.

Acides polybasiques.

Nous considérerons d'abord quelques acides bibasiques et ensuite des acides tribasiques.

Acide sulfurique. — Les différentes solutions ont été constituées par des mélanges d'acide sulfurique ($0^{\text{mol}},5$ au litre) et de potasse ($0^{\text{mol}},5$ au litre). Quand on ajoute de la potasse à l'acide, l'abaissement du point de congélation diminue, jusqu'à ce qu'on ait ajouté 2^{vol} de potasse pour 1^{vol} d'acide; si l'on poursuit l'addition de soude, il augmente rapidement (*fig. 5*). Le diagramme (*fig. 5*) est formé de deux branches de courbes dont l'intersection d'abscisse 66,6 correspond au sel neutre. La courbe entre l'acide et le sel neutre est continue; aucune brisure sensible ne paraît correspondre au point d'abscisse 50, c'est-à-dire à la composition du bisulfate. Le diagramme cryoscopique n'indique donc que l'existence du sel neutre; le bisulfate se comporte ici comme un mélange d'acide et de sulfate neutre. On verra qu'il en est de même vis-à-vis d'autres propriétés physiques.

⁽¹⁾ En raison de la dissociation de l'eau il y a, théoriquement au moins, continuité entre les deux branches de courbe qui, sur les figures, se coupent au point correspondant au sel neutre. Les courbes de conductibilité électrique (dilution plus grande, température plus élevée) sont nettement continues dans le cas de certains acides particulièrement faibles.

Acide sulfurique ($0^{\text{mol}},5$ au litre) et potasse ($0^{\text{mol}},5$ au litre).

Acide pour 100.	Base pour 100.	Abaissements.
0,0	100	1,973
10,0	90	1,730
14,3	85,7	1,638
25,0	75,0	1,427
35,0	65,0	1,225
40,0	60,0	1,136
45,0	55,0	1,050
50,0	50,0	0,964
55,0	45,0	0,890
57,2	42,8	0,854
60,0	40,0	0,806
62,5	37,5	0,776
63,6	36,4	0,754
65,2	34,8	0,731
66,6	33,3	0,712
68,0	32,0	0,731
71,4	28,6	0,833
75,0	25,0	0,923
85,7	14,3	1,274
92,3	7,7	1,489
100,0	0,0	1,756

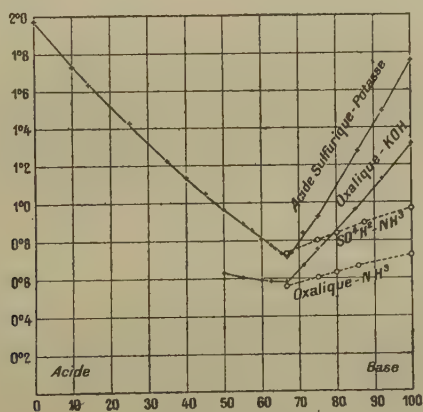


Fig. 5.

En neutralisant par de l'ammoniaque ($0^{\text{mol}},5$ au litre), les résultats sont analogues. De l'acide au sulfate neutre, la courbe est très voisine de celle obtenue avec la potasse

(elle n'est pas figurée sur le graphique). Le minimum correspond encore au sulfate neutre et le bisulfate n'apparaît pas. (La courbe entre le sulfate neutre et l'ammoniaque est figurée en pointillé sur la figure 5.)

Acide sulfurique ($0^{\text{mol}}, 5$ au litre) et *ammoniaque* ($0^{\text{mol}}, 5$ au litre).

Acide pour 100.	Base pour 100.	° Abaissements.
100,0	0,0	1,973
85,0	15,0	1,635
75,0	25,0	1,442
65,0	35,0	1,240
50,0	50,0	0,982
37,5	62,5	0,787
33,3	66,6	0,730
25,0	75,0	0,800
20,0	80,0	0,839
12,5	87,5	0,895
0,0	100,0	0,970

Acide oxalique. — Avec l'acide oxalique ($0^{\text{mol}}, 375$ au litre) et la potasse ($0^{\text{m}}, 375$ au litre), nous n'avons pu établir, à cause des précipitations, la courbe complète entre l'acide et la base. L'abaissement du point de congélation diminue de l'oxalate acide à l'oxalate neutre; il augmente ensuite jusqu'à la potasse; le graphique (*fig. 5*) indique nettement l'existence du sel neutre en solution.

Acide oxalique ($0^{\text{mol}}, 375$ au litre) et *potasse* ($0^{\text{mol}}, 375$ au litre).

Acide pour 100.	Base pour 100.	° Abaissements.
100,0	0,0	0,945
50,0	50,0	0,630
45,0	55,0	0,607
40,0	60,0	0,591
37,5	62,5	0,585
33,3	66,6	0,582
28,6	71,4	0,672
25,0	75,0	0,752
15,0	85,0	0,965
7,7	92,3	1,127
0,0	100,0	1,312

Dans le cas de l'acide oxalique et de l'ammoniaque, les résultats sont analogues.

Acide oxalique ($0^{\text{mol}},375$ au litre) et *ammoniaque* ($0^{\text{mol}},375$ au litre).

Acide pour 100.	Base pour 100.	Abaissements.
100,0	0,0	0,945
50,0	50,0	0,651
47,5	52,5	0,623
37,5	62,5	0,594
33,3	66,6	0,559
25,0	75,0	0,604
20,0	80,0	0,630
14,3	85,7	0,664
0,0	100,0	0,723

(La courbe relative à l'ammoniaque, comprise entre le sel neutre et l'ammoniaque, est figurée en pointillé sur la figure 5.)

Acide carbonique. — En raison de la faible solubilité de l'acide carbonique dans l'eau, le point de départ n'a pas été l'acide lui-même, mais une solution de bicarbonate

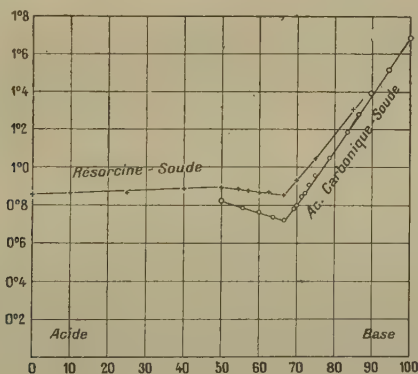


Fig. 6.

de soude renfermant $0^{\text{mol}},250$ au litre. Cette solution a été faite par pesée du bicarbonate chimiquement pur desséché

au vide sulfurique, le titre a été vérifié par l'acide chlorhydrique en présence de méthylorange.

Cette solution a été neutralisée par de la soude ($0^{\text{mol}},5$ au litre). L'abaissement diminue jusqu'à ce qu'on ait ajouté $0^{\text{vol}},5$ de soude pour 1^{vol} de bicarbonate; il augmente ensuite quand on poursuit l'addition de soude. Les différentes solutions peuvent être envisagées comme des mélanges d'une solution d'acide carbonique ($0^{\text{mol}},5$ au litre) et d'une solution de soude ($0^{\text{mol}},5$ au litre); leur composition a été exprimée de cette manière pour la représentation graphique.

Bicarbonate pour 100.	Soude pour 100.	Acide pour 100.	Soude pour 100.	Abaissements.
100,0	0,0	50,0	50,0	$0,822$
88,8	11,2	44,4	55,6	$0,787$
80,0	20,0	40,0	60,0	$0,762$
72,8	27,2	36,4	63,6	$0,737$
66,6	33,3	33,3	66,6	$0,722$
61,6	38,4	30,8	69,2	$0,782$
60,0	40,0	30,0	70,0	$0,795$
57,2	42,8	28,6	71,4	$0,847$
55,6	44,4	27,8	72,2	$0,865$
53,2	46,8	26,6	73,4	$0,905$
50,0	50,0	25,0	75,0	$0,952$
42,8	57,2	21,4	78,6	$1,050$
33,2	66,8	16,6	83,4	$1,185$
27,2	72,8	13,6	86,4	$1,280$
20,0	80,0	10,0	90,0	$1,390$
11,0	89,0	5,5	94,5	$1,516$
0,0	0,0	0,0	0,0	$1,687$

Le diagramme (*fig. 6*), formé de deux branches sensiblement rectilignes, indique l'existence en solution du carbonate neutre de soude. La cryoscopie est un indicateur de la seconde acidité de l'acide carbonique.

Résorcine. — Pour la résorcine une difficulté s'est présentée; on sait, en effet, que les solutions alcalines de

ce corps s'oxydent assez rapidement à l'air; il semblait donc très difficile de déterminer les abaissements avec quelque précision. En cryoscopant quelques solutions alcalines au bout de temps variables, nous avons constaté que les abaissements ne variaient pas de façon bien sensible malgré l'oxydation. Par la suite, nous avons pourtant pris la précaution de refroidir séparément les deux solutions, résorcine et soude, très peu au-dessous du point de congélation déterminé approximativement; elles étaient ensuite mélangées, et l'abaissement déterminé le plus rapidement possible.

Dans le Tableau suivant sont indiquées les moyennes obtenues pour des mélanges de résorcine ($0^{\text{mol}},5$ au litre) et de soude ($0^{\text{mol}},5$ au litre). Pour les solutions de même composition, l'écart entre les mesures n'a jamais dépassé $0^{\circ},011$.

Résorcine ($0^{\text{mol}},5$ au litre) *et soude* ($0^{\text{mol}},5$ au litre).

Résorcine pour 100.	Soude pour 100.	Abaissements.
		⁰
100,0	0,0	0,858
90,0	10,0	0,865
75,0	25,0	0,870
60,0	40,0	0,890
50,0	50,0	0,891
45,5	54,5	0,885
42,9	57,1	0,876
40,0	60,0	0,865
37,5	62,5	0,868
33,3	66,6	0,857
30,0	70,0	0,932
25,0	75,0	1,045
15,0	85,0	1,307
0,0	100,0	1,702

L'abaissement augmente très peu jusqu'à ce qu'on ait ajouté 1^{mol} de soude pour 1^{mol} de résorcine; il diminue ensuite légèrement jusqu'à 2^{mol} , à partir de ce moment, il croît d'une manière rapide jusqu'à la soude. Le composé

$C^6 H^4 (ONa)^2$ apparaît fort nettement sur le graphique (fig. 6); quant à $C^6 H^4 (OH) (ONa)$, il semble bien accusé par une légère brisure.

Nous allons examiner maintenant deux acides tribasiques, l'acide arsénique et l'acide citrique.

Acide arsénique. — L'acide arsénique a été titré volumétriquement par la baryte à chaud en présence de phtaléine et pondéralement à l'état de pyroarséniate de magnésie, puis ramené à $0^{mol},375$ au litre. Il a été neutralisé par de la soude de même titre moléculaire. A partir de l'acide, l'abaissement du point de congélation diminue, jusqu'à ce qu'on ait ajouté 3^{mol} de soude pour 1^{mol} d'acide; il augmente ensuite.

Acide arsénique ($0^{mol},375$ au litre) et *soude* ($0^{mol},375$ au litre).

Acide pour 100.	Soude pour 100.	Abaissements.
		°
100,0	0,0	0,825
83,4	16,6	0,745
71,5	28,5	0,700
62,5	37,5	0,668
55,6	44,4	0,665
50,0	50,0	0,654
45,5	54,5	0,632
41,7	58,3	0,627
35,8	64,2	0,595
33,3	66,6	0,585
31,3	68,7	0,572
30,4	69,6	0,565
27,8	72,2	0,544
25,7	74,3	0,530
25,0	75,0	0,523
22,5	77,5	0,580
20,9	79,1	0,625
17,9	82,1	0,718
13,9	86,1	0,847
11,4	88,6	0,923
9,7	90,3	0,980
8,4	91,6	1,030
6,6	93,4	1,080
0,0	100,0	1,290

Le graphique (fig. 7) indique très nettement, par un minimum (abscisse 75), l'existence de $\text{AsO}^4 \text{Na}^3$ en solution. La courbe comprise entre l'acide et le sel neutre présente deux brisures correspondant aux composés $\text{AsO}^4 \text{NaH}^2$ (abscisse 50) et $\text{AsO}^4 \text{Na}^2 \text{H}$ (abscisse 66,6).

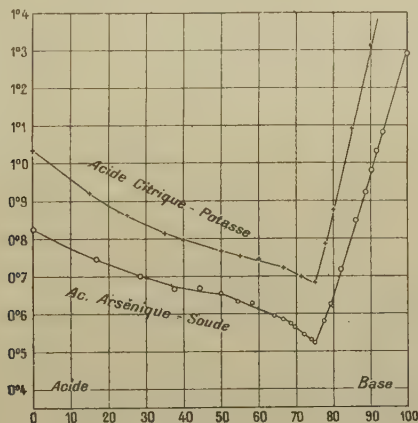


Fig. 7.

Acide citrique. — L'acide citrique ($0^{\text{mol}},5$ au litre) a été neutralisé par de la potasse ($0^{\text{mol}},5$ au litre).

Acide citrique ($0^{\text{mol}},5$ au litre) et *potasse* ($0^{\text{mol}},5$ au litre).

Acide pour 100.	Base pour 100.	Abaissements.
100,0	0,0	1,035
85,0	15,0	0,922
75,0	25,0	0,862
65,0	35,0	0,815
60,0	40,0	0,797
50,0	50,0	0,768
45,0	55,0	0,755
40,0	60,0	0,745
33,3	66,6	0,724
28,6	71,4	0,700
25,0	75,0	0,683
22,2	77,8	0,785
20,0	80,0	0,875
15,0	85,0	1,090
10,0	90,0	1,312
7,7	92,3	1,415
0,0	100,0	1,763

On observe encore un minimum correspondant au sel neutre; la courbe (*fig. 7*) entre l'acide et le sel neutre semble bien indiquer des sels acides, mais d'une façon bien moins nette que pour l'acide arsénique, quoique la concentration soit plus grande dans le cas de l'acide citrique.

Dans tous les cas étudiés jusqu'ici: acides monobasiques, bibasiques, tribasiques, la fin de la neutralisation a toujours été nettement indiquée par la cryoscopie. La position du minimum, variable suivant la basicité de l'acide, met cette basicité en évidence.

CHAPITRE IV.

Acides phosphorique, phosphoreux, hypophosphoreux.

Nous avons cru intéressant d'étudier la neutralisation des acides phosphorique PO^4H^3 , phosphoreux PO^3H^3 et hypophosphoreux PO^2H^3 . Tous ces acides possèdent 3^{at} d'hydrogène dans leur formule, mais on les considère respectivement comme tribasique, bibasique, monobasique, car on n'a pu remplacer par un métal que 2^{at} d'hydrogène dans l'acide phosphoreux et un seul dans l'acide hypophosphoreux.

Acide phosphorique. — L'acide a été dosé à chaud par la baryte en présence de phtaléine, ce qui est la méthode volumétrique la plus précise ⁽¹⁾, et pondéralement à l'état de pyrophosphate de magnésie. Une solution d'acide 0^{mol},375 a été neutralisée par la soude 0^{mol},375.

(1) CAVALIER, *Bull. Soc. ch.*, 3^e série, t. XXV, 1901, p. 793.

Acide phosphorique ($0^{\text{mol}},375$ au litre) et *soude* ($0^{\text{mol}},375$ au litre).

Acide pour 100.	Base pour 100.	Abaissements.
100	0	0,850
90	10	0,791
80	20	0,748
70	30	0,710
60	40	0,672
50	50	0,650
45	55	0,624
40	60	0,600
35	65	0,576
33,3	66,6	0,570
30	70	0,542
25	75	0,510
23	77	0,560
20	80	0,650
15	85	0,815
10	90	0,971
0	100	1,280

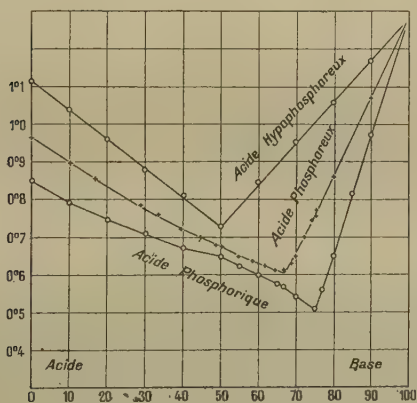


Fig. 8.

Le minimum correspond à la neutralisation complète des trois hydrogènes et l'acide phosphorique se trouve ainsi caractérisé comme tribasique. La courbe entre l'acide et le sel neutre (*fig. 8*) présente deux brisures corres-

pendant aux sels $\text{PO}^4\text{H}^2\text{Na}$ et PO^4HNa^2 . Les acides phosphorique et arsénique ayant été étudiés à la même concentration, l'examen des courbes et des nombres observés montre immédiatement l'analogie qui existe entre ces deux acides.

Les valeurs obtenues pour l'acide phosphorique $0^{\circ},850$ et pour l'acide arsénique $0^{\circ},825$ correspondent à des abaisséments moléculaires de 22,6 et de 21,9 (les abaisséments moléculaires Δ_m sont donnés par la formule $\Delta_m = \frac{\Delta}{T_m} \times 10$, où Δ est l'abaissement observé et T_m le nombre de molécules-grammes au litre). Raoult ⁽¹⁾ donne 42,9 pour l'acide phosphorique et 22,8 pour l'acide arsénique. Cette différence pour l'acide phosphorique, voisine du simple au double, entre nos résultats et ceux de Raoult, est due à une erreur de ce savant, car Arrhénius ⁽²⁾ indique des abaisséments moléculaires voisins de celui que nous avons obtenu :

T_m .	Δ .	Δ_m .
0,977	0,201	26,1
0,146	0,350	24,0
0,319	0,734	23,0 (d'après Arrhénius)

nous avons trouvé

0,375	0,850	22,6
-------	-------	------

Remarquons que Raoult avait, dans un premier Mémoire ⁽³⁾, indiqué 42,6 pour l'acide arsénique et 42,9 pour l'acide phosphorique; dans le second Mémoire, il déclare qu'une erreur grossière lui a fait donner à l'acide arsénique un abaissement deux fois trop fort. Comme nous le voyons, l'erreur portait aussi sur l'acide phosphorique.

⁽¹⁾ RAOULT, *Ann. Ch. Phys.*, 6^e série, t. II, 1884, p. 112.

⁽²⁾ ARRHÉNIUS, *Zeit. phys. Ch.*, t. II, 1888, p. 496

⁽³⁾ RAOULT, *Ann. Ch. Ph.*, 6^e série, t. II, 1884, p. 82.

Ce qui est curieux, c'est que ce résultat erroné semble naturel à Raoult (1).

Acide phosphoreux. — Une solution d'acide phosphoreux ($0^{\text{mol}},375$ au litre) a été neutralisée par de la soude ($0^{\text{mol}},375$ au litre).

La solution a été faite à partir d'acide phosphoreux cristallisé et dosée volumétriquement par la soude en présence de méthylorange, et pondéralement à l'état de pyrophosphate de magnésie, après oxydation. L'abaissement diminue depuis l'acide jusqu'à la solution dont la composition correspond au phosphite disodique; il augmente ensuite jusqu'à la soude.

Acide phosphoreux ($0^{\text{mol}},375$ au litre) *et soude* ($0^{\text{mol}},375$ au litre)

Acide pour 100.	Base pour 100.	Abaissements.
100,0	0,0	0,965
90,0	10,0	0,897
83,4	16,6	0,855
71,5	28,5	0,785
66,6	33,3	0,760
60,6	39,4	0,723
55,6	44,4	0,700
51,3	48,7	0,680
50,0	50,0	0,676
45,5	54,5	0,650
41,7	58,3	0,638
38,5	61,5	0,625
35,7	64,3	0,612
33,3	66,6	0,610
31,5	68,5	0,630
30,4	69,6	0,650
27,8	72,2	0,700
25,7	74,3	0,745
25,0	75,0	0,755
24,7	75,3	0,770
20,0	80,0	0,860
10,0	90,0	1,070
0,0	100,0	1,280

(1) Voir RAOULT, *Ann. Ch. Ph.*, 6^e série, t. II, 1884, p. 112.

La courbe représentative (*fig. 8*) présente une brisure douteuse pour le phosphite monosodique; elle met nettement en évidence le phosphite di. Entre ce sel et la soude, la courbe est régulière; elle ne présente rien de particulier au point d'abscisse 75 qui correspondrait à la composition du phosphite tri. On sait que les nombreuses tentatives faites pour isoler un sel de cette composition ⁽¹⁾ n'ont pas réussi. L'acide phosphoreux se comporte donc en solution comme un acide bibasique.

Acide hypophosphoreux. — Une solution d'acide hypophosphoreux ($0^{\text{mol}}, 375$ au litre) a été préparée en décomposant l'hypophosphite de baryum par la quantité calculée d'acide sulfurique. En la neutralisant par la soude ($0^{\text{mol}}, 375$ au litre) nous avons constaté que l'abaissement du point de congélation passe par un minimum pour volumes égaux d'acide et de soude. Le graphique (*fig. 8*) montre que l'acide se comporte absolument comme un acide monobasique.

Acide hypophosphoreux ($0^{\text{mol}}, 375$) et soude ($0^{\text{mol}}, 375$).

Acide pour 100.	Base pour 100.	Abaissements.
100	0	0
90	10	1,115
80	20	1,040
70	30	0,960
60	40	0,879
50	50	0,810
40	60	0,730
30	70	0,642
20	80	0,551
10	90	1,058
0	100	1,168
		1,280

L'étude de la neutralisation des acides phosphorique,

⁽¹⁾ Voir AMAT, *Ann. Ch. Ph.*, 6^e série, t. XXIV, 1891.

phosphoreux, hypophosphoreux, conduit donc à les envisager comme tri, bi, monobasique, c'est-à-dire aux mêmes conclusions que l'étude purement chimique. Les solutions correspondant à la composition du phosphite trisodique, des hypophosphites di et trisodiques, sels inconnus à l'état solide, se comportent respectivement comme des mélanges de soude et de phosphite disodique ou des mélanges de soude et d'hypophosphite monosodique.

CHAPITRE V.

Cas où la cryoscopie n'indique pas la dernière acidité.

Pour tous les acides que nous avons étudiés jusqu'ici, qu'il s'agisse d'acides monobasiques ou d'acides polybasiques, la cryoscopie nous a indiqué par un minimum le terme de la neutralisation. La basicité de l'acide se trouve mise en évidence par la position de ce minimum.

La cryoscopie peut donc être envisagée comme un indicateur de neutralisation. Non seulement elle permet de déceler des acidités plus faibles que celles indiquées par le méthylorange, mais elle permet encore, ce qui est plus intéressant, de mettre en évidence des acidités qui, par leur faiblesse, échappent à la phtaléine.

C'est ainsi qu'elle indique, comme nous l'avons vu, la seconde acidité de l'acide carbonique, tandis que la phtaléine n'indique que la première; trois acidités pour les acides phosphorique et arsénique, lorsque la phtaléine n'en indique que deux. Elle indique enfin les hydrogènes phénoliques du phénol ordinaire et de la résorcine.

La cryoscopie est-elle un indicateur absolu de la neutralisation? Nous allons, pour le savoir, examiner des corps renfermant des hydrogènes à tendances acides particulièrement faibles : l'hydrogène sulfuré et le pyrogallol.

Hydrogène sulfuré. — La solubilité de l'hydrogène sul-

furé est trop faible pour permettre l'étude complète depuis l'acide jusqu'à la base. Nous avons simplement étudié les mélanges en proportions variables de sulfhydrate NaSH ($0^{\text{mol}},25$ au litre) et de soude ($0^{\text{mol}},5$ au litre).

Sulfhydrate pour 100.	Soude pour 100.	Abaissements.
100	0	$0,890$
90	10	$0,973$
80	20	$1,054$
70	30	$1,136$
60	40	$1,218$
50	50	$1,300$
40	60	$1,380$
20	80	$1,537$
0	100	$1,700$

La variation de l'abaissement est linéaire (*fig. 9*) entre

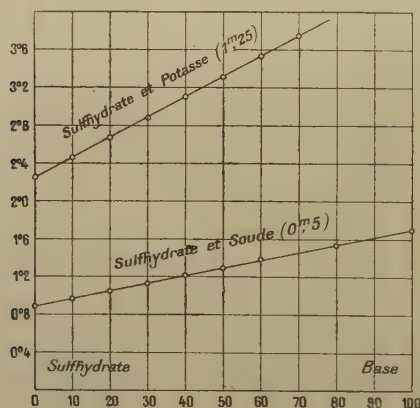


Fig. 9.

le sulfhydrate et la soude; le sulfure neutre se comporte en solution comme un mélange de sulfhydrate et de soude.

Nous avons étudié de la même manière, mais à une concentration plus forte, les mélanges de sulfhydrate de potasse ($0^{\text{mol}},625$ au litre) et de potasse ($1^{\text{mol}},25$ au litre).

Sulphydrate pour 100.	Soude pour 100.	Abaissements.
		0
100	0	2,250
90	10	2,460
80	20	2,670
70	30	2,880
60	40	3,100
50	50	3,310
40	60	3,530
30	70	3,750

Ici encore, l'abaissement de point de congélation varie linéairement (*fig. 9*); la cryoscopie n'est pas un indicateur de la seconde acidité de l'hydrogène sulfuré.

La non-existence aux concentrations étudiées du sulfure neutre en solution, est en accord avec les recherches thermochimiques de Sabatier ⁽¹⁾.

Pyrogallol. — Nous avons étudié la neutralisation d'une solution de pyrogallol (0^{mol},5 au litre) par une solution de soude de même concentration. Les difficultés expérimentales que nous avons rencontrées pour la résorcine se retrouvent ici et considérablement augmentées par suite de l'extrême rapidité avec laquelle s'oxydent les solutions alcalines de ce corps. Nous avons pris les mêmes précautions qu'avec la résorcine en nous efforçant d'opérer rapidement; de plus, nous avons fait les déterminations en maintenant les solutions sous une couche d'éther de pétrole, ce qui ralentissait considérablement l'oxydation. Malgré les précautions prises, nous avons obtenu pour certaines solutions de même composition des écarts de 0^o,015. Les nombres indiqués dans le Tableau ci-après sont les moyennes des déterminations faites sur trois séries de solutions.

(1) SABATIER, *Ann. Ch. Ph.*, 5^e série, t. XII, p. 35.

Pyrogallol ($0^{\text{mol}},5$) et soude ($0^{\text{mol}},5$).

Pyrogallol pour 100.	Soude pour 100.	Abaissements.
100	0	0
90	10	0,885
80	20	0,860
70	30	0,850
60	40	0,840
50	50	0,845
40	60	0,820
33,3	66,6	0,803
30	70	0,900
20	80	1,140
10	90	1,420
0	100	1,700

Le graphique (fig. 10) montre une brisure peu certaine (les positions des points étant déterminées par des

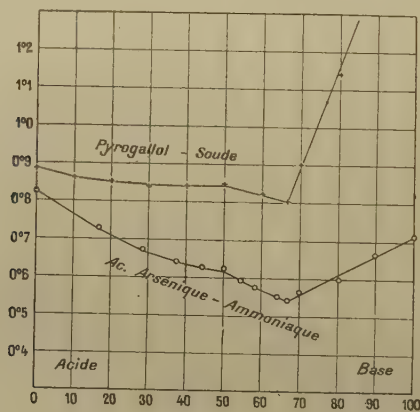


Fig. 10.

moyennes) correspondant à parties égales de pyrogallol et de soude, et une autre très nette correspondant à 2^{vol} de soude pour 1^{vol} de pyrogallol, c'est-à-dire

au composé $C^6H^3(OH)(ONa)^2$. Entre ce composé et la soude la courbe est continue; elle ne présente pas de brisure pour le composé $C^6H^3(ONa)^3$ dont l'individualité n'apparaît pas en solution. La cryoscopie n'indique donc que deux hydrogènes phénoliques sur les trois que renferme le pyrogallol. Il est naturel de considérer la troisième fonction phénol comme plus faible que les deux premières.

Si la cryoscopie est donc, d'une manière très générale, un indicateur de la fin de la neutralisation, on voit que certaines acidités particulièrement faibles peuvent lui échapper; les sels provenant de la saturation de ces acidités semblent être totalement hydrolysés, ne pas posséder vis-à-vis de l'eau une stabilité plus grande que celle des sels doubles proprement dits ou des alcoolates.

Cas de l'ammoniaque. — Lorsque nous avons précédemment étudié la neutralisation d'un même acide par une base forte, la potasse ou la soude, et par une base faible, l'ammoniaque, nous avons toujours constaté que les indications fournies par les courbes étaient les mêmes dans les deux cas. Toutefois, pour un acide faible, l'acide acétique par exemple, le sel neutre est indiqué par une brisure beaucoup moins nette dans le cas de l'ammoniaque que dans celui d'une base forte. Il peut même arriver que ces brisures disparaissent tout à fait; c'est, comme nous allons le voir, le cas du phosphate et de l'arséniate diammonique, acides très faibles.

Acide arsénique et ammoniaque. — Si l'on neutralise une solution d'acide arsénique, contenant $0^{mol},375$ au litre, par de l'ammoniaque de même titre moléculaire, on constate que le minimum d'abaissement du point de congélation ne correspond plus au sel neutre, comme dans le cas de la soude. Il a lieu pour l'arséniate diammonique (fig. 10).

L'arséniate triammonique, sel d'un acide très faible : l'arséniate diammonique, et d'une base faible : l'ammoniaque, se comporte en solution comme un mélange; il paraît donc hydrolysé d'une manière pratiquement complète, tandis que l'arséniate trisodique, sel d'une base forte, subsiste encore en solution.

Acide arsénique ($0^{\text{mol}}, 375$) et ammoniaque ($0^{\text{mol}}, 375$).

Acide pour 100.	Base pour 100.	Abaissements.
100,0	0,0	⁰ 0,823
83,4	16,6	0,725
71,5	28,5	0,670
62,5	37,5	0,640
55,6	44,4	0,625
50,0	50,0	0,620
45,5	54,5	0,591
41,7	58,3	0,574
35,8	64,2	0,550
33,3	66,6	0,541
30,0	70,0	0,560
25,0	75,0	0,570
20,0	80,0	0,600
10,0	90,0	0,664
0,0	100,0	0,715

Acide phosphorique et ammoniaque. — Nous avons vu que l'acide arsénique et l'acide phosphorique se comportaient tout à fait de la même manière vis-à-vis de la soude. L'analogie persiste encore quand on neutralise par de l'ammoniaque; le phosphate tri ne paraît pas exister en solution, et le minimum d'abaissement correspond au phosphate diammonique (*fig. 11*). Comme dans le cas de l'acide arsénique, la cryoscopie n'indique donc, quand on neutralise par l'ammoniaque, que deux des trois hydrogènes-acides que renferme l'acide phosphorique.

Acide phosphorique ($0^{\text{mol}},375$) et *ammoniaque* ($0^{\text{mol}},375$).

Acide pour 100.	Base pour 100.	Abaissements.
100	0	0,850
85	15	0,754
70	30	0,685
60	40	0,643
55	45	0,631
50	50	0,613
45	55	0,580
40	60	0,550
35	65	0,524
33,3	66,6	0,522
30	70	0,548
25	75	0,573
15	85	0,628
0	100	0,715

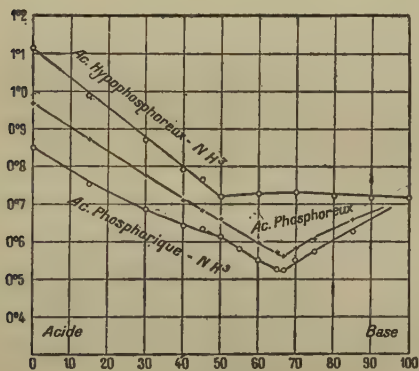


Fig. 11.

Dans le cas des acides phosphoreux et hypophosphoreux, on obtient au contraire, en neutralisant par l'ammoniaque, des résultats analogues à ceux obtenus en neutralisant par la soude (*fig. 11*). La cryoscopie est là, comme dans la grande majorité des cas, un indicateur de la dernière acidité.

Acide phosphoreux ($\sigma^{\text{mol}}, 375$) et ammoniacque ($\sigma^{\text{mol}}, 375$).

Acide pour 100.	Base pour 100.	Abaissements.
100	0	0,968
85	15	0,872
70	30	0,776
60	40	0,710
55	45	0,683
50	50	0,658
40	60	0,596
35	65	0,570
33,3	66,6	0,560
30	70	0,581
25	75	0,607
15	85	0,658
0	100	0,715

Acide hyposphosphoreux ($\sigma^{\text{mol}}, 375$) et ammoniacque ($\sigma^{\text{mol}}, 375$).

Acide pour 100.	Base pour 100.	Abaissements.
100	0	1,115
85	15	0,990
70	30	0,872
60	40	0,793
55	45	0,761
50	50	0,720
40	60	0,726
30	70	0,730
20	80	0,722
10	90	0,718
0	100	0,715

CHAPITRE VI.

Comparaison des résultats fournis par la conductibilité
et par la cryoscopie.

Considérons tous les sels connus d'un acide et d'une base (potasse ou soude); nous distinguerons un sel neutre, des sels acides normaux et des sels acides qu'on peut appeler.

anormaux ⁽¹⁾. Par exemple, dans le cas de l'acide phosphorique et de la potasse, on a les deux phosphates acides $\text{PO}^4 \text{H}^2 \text{K}$ et $\text{PO}^4 \text{K}^2 \text{H}$, et le phosphate neutre $\text{PO}^4 \text{K}^3$, qui dérivent normalement de l'acide par remplacements successifs des atomes d'hydrogène par des atomes de potassium. On connaît également des phosphates anormaux ⁽²⁾, tels que $\text{PO}^4)^2 \text{H}^5 \text{K}$, $\text{PO}^4)^4 \text{H}^5 \text{K}^7$, $\text{PO}^4)^3 \text{H}^4 \text{K}^5$ dont on ne peut faire dériver normalement les formules de celle de l'acide. Ces sels anormaux existent pour beaucoup d'acides monobasiques ou polybasiques, minéraux et organiques et on les considère généralement comme des composés d'addition.

Comparons maintenant les résultats fournis par la cryoscopie et par la conductibilité dans l'étude de la neutralisation.

Si l'on examine les divers diagrammes cryoscopiques que nous avons obtenus en neutralisant un acide par une base, on voit qu'il y a toujours, entre l'acide et la base, un composé qui apparaît avec une grande netteté. Ce composé est très généralement le sel neutre. Les sels acides normaux sont caractérisés d'une façon beaucoup moins nette par des brisures des courbes de neutralisation; ces brisures sont douteuses dans certains cas et elles peuvent même disparaître complètement.

Quant aux sels acides anormaux, ils n'apparaissent jamais sur les courbes cryoscopiques, ce qui tend plutôt à les faire considérer comme étant d'un type différent de celui des sels normaux. Malheureusement ces sels ne sont pas les seuls à ne pas apparaître; par exemple, le sulfure de sodium, sel neutre, et le bisulfate de potasse, sel acide, n'apparaissent pas non plus : nous n'avons donc pas dans

(1) Comme nous n'envisageons comme bases que la potasse et la soude, il n'y a pas lieu de considérer les sels basiques.

(2) Voir notamment PARRAVANO et MIELI, *Atti Accad. Lincei*, 2^e sem. 1908, p. 33.

la cryoscopie un caractère qui nous permette, indépendamment de la formule, de distinguer à coup sûr les sels normaux et les sels anormaux.

L'étude de la neutralisation par les variations de la conductibilité électrique a été faite pour la première fois d'une manière systématique par D. Berthelot ⁽¹⁾ (1891). Depuis cette époque, elle a donné lieu à de très nombreux Mémoires ⁽²⁾; les acides et les composés à tendances acides les plus divers ont été étudiés à des dilutions très variables; la méthode a même été introduite dans la pratique courante de certains laboratoires d'analyses ⁽³⁾.

Dans le cas des acides monobasiques, la courbe des conductibilités indique la fin de la neutralisation par une brisure d'autant plus nette que l'acide est plus fort. Entre les points correspondant à l'acide et au sel neutre, la courbe est continue, mais elle présente souvent ⁽⁴⁾ un minimum sans brisure. Ce minimum n'indique pas l'existence d'un composé en solution; sa position est, en effet, essentiellement variable avec la dilution : quand celle-ci

⁽¹⁾ D. BERTHELOT, *Comptes rendus*, t. CXII, 1891, p. 46-230-287-335; *Ann. Ch. Ph.*, 6^e série, t. XXIII, 1891, p. 5; t. XXIV, 1891, p. 5.

⁽²⁾ MIOLATI, *Zeit. anorg. Chem.*, t. XXII, 1900, p. 445; MIOLATI et MASCETI, *Gazz. chim. ital.*, t. XXXI, 1^{er} sem. 1901, p. 93; KUSTER et GRUTERS, *Zeit. anorg. Chem.* t. XXXV, 1903, p. 454; t. XLII, 1904, p. 225; BRUNI et AITA, *Atti r. Accad. Linc.*, t. XVII, 2^e sem., 1908, p. 295; BRUNI, *Zeit. Ph. Ch.*, t. LXIX, 1909, p. 69; BRUNI et SANDONNINI, *Zeit. für Electroch.*, t. XIV, 1910, n^o 51; THIEL et ROEMER, *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXIII, 1908, p. 711; BRUNI et SANDONNINI, *Zeit. für. Electroch.*, t. XVI, n^o 6, 1910.

⁽³⁾ DUBOUX, *Analyse physico-chimique des vins*. Thèse Lausanne, 1908. — DUTOIT, *Volumétrie physico-chimique*. Conférence à la Société chimique, 12 mars 1910.

⁽⁴⁾ Ces minima existent toujours lorsque l'acide libre est moins conducteur que le sel neutre (Bruni). Ils avaient déjà été observés par D. Berthelot, voir le cas de l'acide formique qui est particulièrement net : *Ann. Ch. Phys.*, 6^e série, t. XXIII, 1891.

augmente, il se déplace vers le sel neutre. L'interprétation de ces minima a parfois conduit à des erreurs. Pellini et Pegoraro ⁽¹⁾, observant dans le cas de l'acide fluorhydrique un minimum correspondant au fluorhydrate de fluorure, conclurent que ce sel était caractérisé en solution et que l'acide était bibasique; reprenant l'étude à différentes dilutions ⁽²⁾, ils virent que la position du minimum était variable avec la concentration, qu'il ne correspondait au fluorhydrate de fluorure que pour une concentration bien déterminée, concentration qui, par un singulier hasard, était précisément celle adoptée pour les premières expériences.

Pour les acides polybasiques, les courbes de conductibilité ne présentent encore parfois qu'une seule brisure correspondant au sel neutre, les sels acides n'apparaissant pas. C'est ce qui a lieu lorsque toutes les acidités sont pratiquement égales; c'est le cas des acides sulfurique et sélénique ⁽³⁾. Mais en général, et surtout en Chimie minérale, les acidités ne sont pas égales; les différents atomes d'hydrogène ont des degrés de dissociation très différents; on dit que les acides sont polybasiques mixtes. Dans ce cas les sels acides, les plus acides surtout, apparaissent avec netteté, mais les sels neutres sont bien moins accusés; les brisures qui leur correspondent peuvent même disparaître tout à fait. Quand on neutralise, par exemple, l'acide phosphorique par la potasse ou par la soude ⁽⁴⁾, on observe un minimum et une brisure très nette pour le sel mono; le sel di est moins nettement caractérisé; quant au sel tri, il n'apparaît pas ⁽⁵⁾.

⁽¹⁾ PELLINI et PEGORARO, *Atti. r. Accad. Linc.*, t. XVI, 2^e sem., 1907, p. 273.

⁽²⁾ Cf. BRUNI, *Zeit. Phys. chem.*, t. LXIX, 1909, p. 69.

⁽³⁾ MIOLATI et MASCETI, *Gazz. Chim. ital.*, t. XXXI, 1901, p. 93.

⁽⁴⁾ D. BERTHELOT, *Comptes rendus*, t. CXIII, 1891.

⁽⁵⁾ On remarquera que les mesures de conductibilité sont généra-

Si l'on opère avec l'ammoniaque, les résultats sont analogues, mais la brisure correspondant au sel di est beaucoup plus marquée que dans le cas de la potasse ou de la soude.

Ajoutons que les travaux de Bruni ⁽¹⁾ et de ses élèves, effectués à des concentrations très variables, ont montré qu'il n'y avait jamais de brisures correspondant aux composés anormaux.

On voit que les courbes cryoscopiques et les courbes de conductibilité ne font pas double emploi, mais qu'elles se complètent. Des sels acides, mal indiqués par les courbes cryoscopiques, apparaîtront souvent avec une grande netteté sur les courbes de conductibilité, surtout si l'on effectue la neutralisation par l'ammoniaque ⁽²⁾. Par contre, des sels neutres, indiqués d'une manière dubitative ou n'apparaissant même pas sur les courbes de conductibilité, seront nettement caractérisés par les courbes cryoscopiques. Les sels anormaux ⁽³⁾ n'apparaissent ni par cryoscopie ni par conductibilité.

Nous avons vu que la cryoscopie est dans la grande majorité des cas un indicateur de la dernière acidité; elle sera, par suite, tout indiquée quand on se proposera de déterminer la basicité d'un acide. On emploiera de préférence une base forte, la potasse ou la soude. En effet, nous

lement faites sur des solutions beaucoup plus diluées que celles qui servent pour la cryoscopie; l'hydrolyse est donc bien plus forte. D'après D. Berthelot, il y aurait dans la courbe de neutralisation de l'acide phosphorique un changement de direction correspondant au sel tri, lorsqu'on prend des solutions contenant un demi-équivalent par litre.

(1) BRUNI. *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXIX, 1909, p. 69.

(2) Voir les courbes de MIOLATI et MASCETI pour les acides minéraux. *Gazz. chim. ital.*, t. XXXI, 1901, p. 93.

(3) Lorsqu'il s'agit de l'ammoniaque, il peut exister entre l'acide et la base, outre des sels normaux et des sels acides anormaux, des sels d'ammonium ammoniacaux. On remarquera que ces sels, comme les sels acides anormaux, ne sont pas caractérisés en solution.

n'avons pu déceler que deux acidités dans les acides phosphorique et arsénique en les neutralisant par l'ammoniaque.

Dans le cas d'une base forte, la seconde acidité de l'hydrogène sulfuré, acidité d'un type tout spécial, et la troisième fonction phénolique du pyrogallol, fonction phénol affaiblie ⁽¹⁾, nous ont seules échappé. Quand on recherchera la basicité d'un acide par cryoscopie, on sera donc certain, sinon d'atteindre toutes les acidités, au moins de n'en laisser échapper que de très faibles qui, en raison de leur faiblesse même, ne peuvent donner en solution que des sels hydrolysés d'une manière pratiquement complète.

La conductibilité est nettement inférieure à la cryoscopie pour la détermination de la basicité. Ainsi, elle indique bien que l'acide phosphoreux est bibasique mixte, mais elle donne la même indication pour l'acide phosphorique, tandis que la cryoscopie montre nettement que ce dernier acide est tribasique, et, par suite, très nettement différent de l'acide phosphoreux. Dans le cas des phénols ⁽²⁾ : phénol ordinaire, résorcine, pyrogallol, etc., la conductibilité n'indique qu'une seule fonction phénolique; de plus, les brisures correspondantes sont assez peu nettes.

En revanche, la méthode de conductibilité présente de sérieux avantages. Elle s'applique au cas des solutions très étendues où toutes les autres propriétés physiques cessent d'être accessibles à l'expérience; elle permet, par suite, non seulement l'étude de la neutralisation aux grandes dilutions, mais encore l'étude de certains acides dont la faible solubilité, ou la faible solubilité de leurs sels, est un obstacle à l'emploi de la méthode cryoscopique.

(1) Les fonctions phénoliques des polyphénols semblent bien être de forces inégales. Ces corps sont polyphénols mixtes comme l'acide phosphorique, par exemple, est polyacide mixte.

(2) THIEL et ROEMER, *Zeit. Phys. Ch.*, t. LXIII, 1908, p. 711.

Les mesures des points de congélation étant beaucoup plus longues que les mesures des conductibilités, il n'y a pas lieu de penser à appliquer la méthode cryoscopique aux problèmes de la Chimie analytique, comme on l'a fait pour la conductibilité; limitée aux problèmes théoriques, son champ d'action est encore très considérable: neutralisation, formation d'acides, de sels et de bases complexes, réactions lentes; elle s'applique enfin aux mélanges des non-électrolytes, cas où la conductibilité ne peut donner d'indications.

CHAPITRE VII.

La neutralisation et l'indice de réfraction.

Nous venons de voir qu'il y a intérêt, dans l'étude de la neutralisation, à employer à la fois la méthode cryoscopique et la méthode des conductibilités: les résultats obtenus par l'une et par l'autre méthode ne font pas double emploi, mais se complètent au contraire. Cela engage à utiliser, de la même manière, d'autres constantes physiques des solutions, soit pour confirmer, soit pour compléter les résultats relatifs aux premières méthodes. C'est ce qu'on fait également dans l'étude des alliages métalliques, où les propriétés physiques les plus diverses sont tour à tour utilisées.

Pour comparer les méthodes, nous avons étudié la variation de l'indice de réfraction pendant la neutralisation de quelques acides précédemment étudiés par cryoscopie et pour un cas (acide phosphorique) la variation de la densité. La méthode des indices a déjà été employée dans quelques cas par Fery ⁽¹⁾ (acides azotique, sulfurique, phosphorique) et par Cheneveau ⁽²⁾ (acides chlorhydrique, sulfurique).

⁽¹⁾ FERY, *Comptes rendus*, t. CXV, 1892, p. 1309.

⁽²⁾ CHENEVEAU, *Ann. Ch. Ph.*, t. XII, 8^e série, 1907, p. 334.

Nos solutions ont été préparées comme pour la cryoscopie, et le mode de représentation graphique est le même : concentrations en abscisses, valeurs de l'indice en ordonnées. Les mesures ont été faites avec un réfractomètre Fery à quatre décimales, appartenant au Laboratoire municipal de Rennes, que M. Perrier a aimablement mis à notre disposition. Les flacons contenant les solutions à étudier étaient placés dans un récipient parcouru par un courant d'eau ayant circulé autour de la cuve du réfractomètre. La température n'a jamais varié de plus de 1° dans le cours d'une même journée, généralement même la variation était inférieure à $0^{\circ},5$.

Acide citrique. — Une solution d'acide citrique, conte-

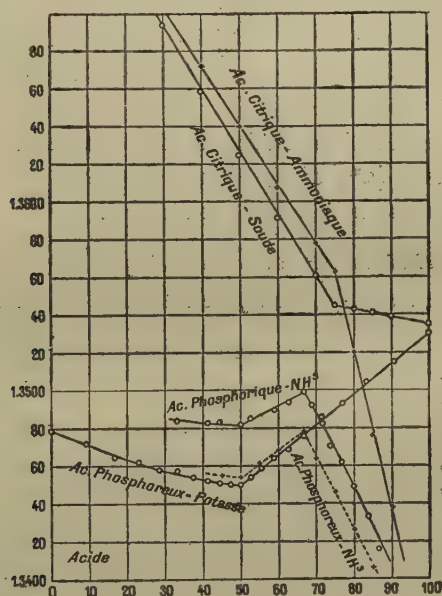


Fig. 12.

nant 2^{mol} au litre, a été neutralisée par de la soude, 2^{mol} au litre. L'indice de réfraction diminue constamment

depuis l'acide jusqu'à la soude. Le diagramme (fig. 12) est formé de deux courbes sensiblement rectilignes se coupant en un point qui correspond à la solution formée par 3^{vol} de soude et 1^{vol} d'acide. L'existence du citrate neutre est mise en évidence, les citrates acides n'apparaissent pas ⁽¹⁾.

Acide citrique (2^{mol}) et soude (2^{mol}); t = 15°.

Acide pour 100.	Base pour 100.	Indices.
100	0	1,3800
90	10	1,3763
80	20	1,3729
70	30	1,3694
60	40	1,3659
50	50	1,3625
40	60	1,3592
30	70	1,3561
25	75	1,3545
20	80	1,3543
15	85	1,3541
10	90	1,3539
0	100	1,3535

La même solution d'acide citrique, neutralisée par de l'ammoniaque (2^{mol} au litre) offre de même un diagramme où le citrate neutre est seul caractérisé.

Acide citrique (2^{mol}) et ammoniaque (2^{mol}); t = 15°.

Acide pour 100.	Base pour 100.	Indices.
100	0	1,3800
90	10	1,3768
80	20	1,3736
70	30	1,3704
60	40	1,3672
50	50	1,3640
40	60	1,3608
30	70	1,3578
25	75	1,3563
20	80	1,3520
15	85	1,3476
10	90	1,3438
0	100	1,3352

(1) On remarquera que la fonction alcool de l'acide citrique n'est indiquée ni par la cryoscopie ni par l'indice.

Acide phosphorique. — La neutralisation de l'acide phosphorique a déjà été étudiée par Fery (1); malheureusement cet auteur ne donne ni courbe ni nombres; il dit simplement que trois brisures correspondent aux trois phosphates mono, di, tri.

Nous avons effectué des mesures d'indice sur des mélanges en proportions variables, d'une solution d'acide phosphorique contenant 2^{mol} par litre et d'une solution de potasse de même concentration. L'indice diminue quand on ajoute la potasse à l'acide; il passe par un minimum pour volumes égaux de potasse et d'acide, puis croît constamment si l'on poursuit l'addition de potasse.

Le graphique (fig. 13) indique le phosphate mono et le

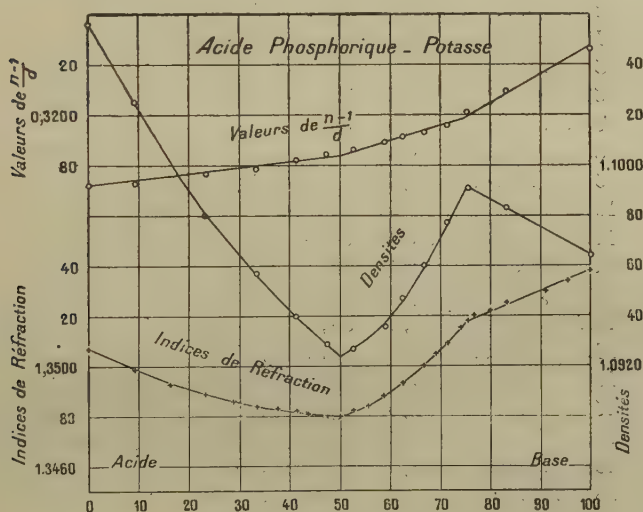


Fig. 13.

phosphate tri; il n'est pas possible d'affirmer qu'une brisure corresponde au phosphate di.

Un certain nombre de solutions dont nous avons mesuré

(1). FERY, *Comptes rendus*, t. CXV, 1892, p. 1309.

l'indice ont également été l'objet de mesures de densités. Les déterminations ont été faites à l'aide d'un picnomètre Sprengel Ostwald d'une capacité de 15^{cm} environ. Le courant d'eau circulant autour de la cuve réfractométrique traversait un récipient dans lequel plongeait le picnomètre. Les mesures d'indice et de densité, ainsi effectuées à la même température, étaient comparables.

Acide phosphorique (2^{mol}) et potasse (2^{mol}).

Température 12° à 12°,5.

Numéros.	Acide p. 100.	Base p. 100.	Indices.	Densité.	$\frac{n-1}{d}$.
1.....	100,0	0,0	1,3507	1,1056	0,3172
2.....	90,9	9,1	1,3499	1,1025	0,3173
3.....	83,8	16,2	1,3493		
4.....	76,9	23,1	1,3489	1,0980	0,3177
5.....	71,4	28,6	1,3486		
6.....	66,6	33,3	1,3484	1,0957	0,3179
7.....	62,5	37,5	1,3483		
8.....	58,8	41,2	1,3482	1,0940	0,3182
9.....	55,5	44,5	1,3481		
10.....	52,6	47,4	1,3480	1,0929	0,3184
11.....	50,0	50,0	1,3480		
12.....	47,4	52,6	1,3482	1,0927	0,3186
13.....	44,5	55,5	1,3484		
14.....	41,2	58,8	1,3488	1,0936	0,3189
15.....	37,5	62,5	1,3493	1,0947	0,3191
16.....	33,3	66,6	1,3500	1,0960	0,3193
17.....	31,0	69,0	1,3505		
18.....	28,6	71,4	1,3509	1,0977	0,3196
19.....	25,9	74,1	1,3515		
20.....	24,5	75,5	1,3518	1,0991	0,3201
21.....	23,1	76,9	1,3520		
22.....	20,0	80,0	1,3522		
23.....	16,7	83,3	1,3525	1,0983	0,3209
24.....	9,1	90,9	1,3530		
25.....	4,7	95,3	1,3534		
26.....	0,0	100,0	1,3538	1,0964	0,3226

La densité passe par un minimum pour le phosphate

monopotassique et par un maximum pour le phosphate tri (fig. 13); ces deux sels sont seuls nettement caractérisés. Le sel tri se trouve beaucoup mieux indiqué par la courbe des densités que par la courbe des indices.

Les courbes des densités et les courbes d'indices ne peuvent se déduire simplement l'une de l'autre. Les valeurs de $\frac{n-1}{d}$ ou de toute autre fonction analogue ne varient pas en effet d'une manière continue pendant la neutralisation. Nous avons calculé $\frac{n-1}{d}$ pour toutes les solutions dont nous avons déterminé la densité; les variations de $\frac{n-1}{d}$ sont représentées par trois droites dont les intersections correspondent au phosphate mono et au phosphate tri.

Les courbes relatives aux deux méthodes présentant une courbure très nette entre l'acide et le phosphate mono, et entre le phosphate mono et le phosphate tri, nous nous sommes demandé s'il n'y avait pas là un indice de l'existence en solution de sels anormaux tels que $(\text{PO}_4)^2\text{H}^3\text{K}$, $(\text{PO}_4)^3\text{H}^4\text{K}^5$, $(\text{PO}_4)^4\text{H}^5\text{K}^7$, connus à l'état solide ⁽¹⁾. Connaissant les densités et les indices de réfraction de l'acide et de la base, on peut déterminer par la règle des mélanges l'indice n_1 et la densité d_1 d'une solution quelconque. Le mélange de l'acide et de la base étant accompagné d'une variation de volume, on observe, au lieu de d_1 , une densité d . Par suite, si les molécules ne changent ni de nombre ni de propriétés, l'indice doit être, non plus n_1 , mais $n = \frac{d}{d_1}(n_1 - 1) + 1$. Si l'on considère les diverses solutions comme des mélanges d'acide et de base, on trouve que les valeurs de n , ainsi calculées, sont

(1) Les mesures d'indice, particulièrement serrées, n'indiquent pas de brisures correspondant à ces sels.

très différentes des valeurs de n observées; en effet, les molécules ont changé de nature et de nombre. Si, au contraire, on considère par exemple les solutions intermédiaires entre l'acide phosphorique et le phosphate mono comme des mélanges d'acide et de phosphate mono, on observe un très bon accord entre les valeurs de n calculées et observées ⁽¹⁾.

Numéros.	n calculé.		n observé.
	Mélanges d'acide et de base.	Mélanges d'acide et de sel mono.	
1.....	1,3507	1,3507	1,3507
2.....	1,3503	1,3500	1,3499
4.....	1,3496	1,3490	1,3489
6.....	1,3496	1,3485	1,3484
8.....	1,3495	1,3482	1,3482
10.....	1,3495	1,3481	1,3480

Il semble donc bien qu'il n'y ait entre l'acide et le phosphate mono aucun changement dans le nombre ou dans la nature des molécules, ou, s'il y a un changement, il n'influe pas sur l'indice de réfraction. Ceci est plutôt, sinon en faveur de la non-existence des sels anormaux en solution, au moins en faveur de leur nature particulière ⁽²⁾.

Si l'on neutralise la même solution d'acide phosphorique par de l'ammoniaque, on constate que l'indice de réfraction varie d'une façon toute différente du cas où la neutralisation est effectuée par la potasse. Il diminue bien encore de l'acide au phosphate mono, mais il ne croît ensuite

⁽¹⁾ Cet accord résulte d'ailleurs de ce que la variation de $\frac{n-1}{d}$ est linéaire.

⁽²⁾ Rappelons que la constante optique d'un corps dissous est indépendante des hydrates qui peuvent se former (CHENEVÉAU, *Ann. Ch. Ph.*, 8^e série, t. XII, 1907, p. 312). Il est possible qu'elle le soit aussi de la formation des sels doubles proprement dits.

que jusqu'au phosphate di, pour diminuer très rapidement jusqu'à l'ammoniaque.

Acide phosphorique (2^{mol}) *et ammoniaque* (2^{mol}).

Température 16°.

Acide pour 100.	Base pour 100.	Indices.
66,6	33,3	1,3484
58,8	41,2	1,3483
55,5	44,5	1,3483
50,0	50,0	1,3482
47,4	52,6	1,3485
41,2	58,8	1,3490
37,5	62,5	1,3494
33,3	66,6	1,3499
31,1	68,9	1,3492
28,6	71,4	1,3483
26,0	74,0	1,3471
23,1	76,9	1,3462
20,0	80,0	1,3449
16,2	83,8	1,3433
13,0	87,0	1,3416
9,1	90,9	1,3398

Le phosphate di se trouve indiqué avec la plus grande netteté (*fig. 12*). Au phosphate triammonique ne semble correspondre rien de particulier dans la courbe. Toutefois il est à remarquer que les mesures sont moins précises dans cette région, car les solutions perdent de l'ammoniaque d'une façon sensible.

Acide phosphoreux. — Une solution d'acide phosphoreux (2^{mol} au litre) a été neutralisée par de la potasse. De la potasse au phosphite mono la variation de l'indice est représentée par une portion du diagramme nettement courbe (*fig. 12*) comme dans le cas de l'acide phosphorique. Du phosphite monopotassique à la potasse la variation est sensiblement linéaire; le phosphite di n'apparaît pas.

Acide phosphoreux (2^{mol}) et *potasse* (2^{mol}); $t = 17^{\circ}, 5$.

Acide pour 100.	Base pour 100.	Indices.
100,0	0,0	1,3479
90,9	9,1	1,3472
83,3	16,7	1,3465
76,9	23,1	1,3462
71,4	28,6	1,3458
66,6	33,3	1,3457
62,5	37,5	1,3454
58,8	41,2	1,3452
55,5	44,5	1,3451
52,6	47,4	1,3450
50,0	50,0	1,3450
47,4	52,6	1,3454
44,5	55,5	1,3459
41,2	58,8	1,3464
37,5	62,5	1,3469
33,3	66,6	1,3476
28,6	71,4	1,3485
23,1	76,9	1,3493
16,7	83,3	1,3504
9,1	90,9	1,3515
0,0	100,0	1,3530

En neutralisant la même solution par de l'ammoniaque on obtient une courbe (fig. 12) qui caractérise de la façon la plus nette le phosphite diammonique par un maximum de l'indice.

Acide phosphoreux (2^{mol}) et *ammoniaque* (2^{mol}); $t = 19^{\circ}$.

Acide pour 100.	Base pour 100.	Indices.
65	35	1,3455
50	50	1,3454
45	55	1,3461
40	60	1,3468
33,3	66,6	1,3478
30	70	1,3464
25	75	1,3446
20	80	1,3426
15	85	1,3406

Acide carbonique. — Comme pour la cryoscopie, nous n'avons pu étudier, en raison de la faible solubilité de l'acide, que les solutions comprises entre le bicarbonate de soude (1^{mol} au litre) et la soude (2^{mol} au litre). Pour la représentation graphique, les solutions ont été considérées comme des mélanges d'acide carbonique (2^{mol} au litre) et de soude (2^{mol} au litre). L'indice de réfraction croît constamment depuis le bicarbonate jusqu'à la soude, mais la variation n'est pas linéaire.

Le diagramme (fig. 14) est formé par deux droites qui

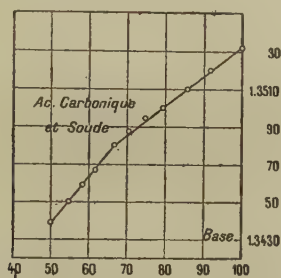


Fig. 14.

se coupent en un point correspondant au carbonate neutre. Ce sel est donc mis en évidence, mais moins nettement que par cryoscopie.

Bicarbonate de soude (1^{mol} au litre) et soude
(2^{mol} au litre); $t = 16^{\circ}$.

Bicarbonate.	Soude.	Acide.	Soude.	Indices.
100,0	0,0	50,0	50,0	1,3439
90,9	9,1	45,4	54,6	1,3450
83,3	16,7	41,6	58,4	1,3459
76,9	23,1	38,4	61,6	1,3467
66,6	33,3	33,3	66,6	1,3480
58,8	41,2	29,4	70,6	1,3487
50,0	50,0	25,0	75,0	1,3494
41,2	58,8	20,6	79,4	1,3500
28,6	71,4	14,3	85,7	1,3510
16,7	83,3	8,3	91,7	1,3520
0,0	100,0	0,0	100,0	1,3532

C.

4

Dans la seconde Partie de notre Travail, nous utiliserons encore les variations d'indice pour l'étude particulière de certains acides minéraux. Les quelques exemples que nous venons d'examiner suffisent déjà pour nous montrer que la méthode est assez précieuse. Dans le cas des acides polybasiques mixtes, elle pourra indiquer les sels acides avec une grande netteté; elle complètera ainsi heureusement la méthode cryoscopique. Dans le cas de l'acide phosphorique, par exemple, les courbes d'indice (*fig. 13*), jointes aux courbes cryoscopiques (*fig. 8 et 11*) montrent, sans aucune ambiguïté, l'existence des trois phosphates en solution. Pour les acides polybasiques dont les degrés de dissociation successifs sont voisins, cette méthode ne paraît pas indiquer les sels acides; nous venons de le voir pour l'acide citrique, et Cheneveau ⁽¹⁾ a observé la même chose pour l'acide sulfurique.

Il faut encore remarquer que l'indice de réfraction peut être dans certains cas un indicateur d'acidités très faibles qui ne sont pas indiquées par la conductibilité électrique; par suite, il pourra sur ce point être employé pour confirmer les résultats de la cryoscopie. Nous en verrons une application dans le cas de l'acide periodique.

Cette méthode des indices a le très sérieux inconvénient de nécessiter des solutions relativement concentrées, son emploi se trouve par suite assez limité. La méthode des densités que nous avons utilisée dans le cas de

(1) CHENEVEAU, *Ann. Ch. Ph.*, 8^e série, t. XII, 1907, p. 342.

« Il résulte de ces expériences que les bisulfates ne peuvent se former à froid en solution par l'action de l'acide sur le sulfate neutre, ou, s'ils se forment, qu'ils sont chimiquement dissociés, c'est-à-dire à l'état de mélange. »

Sur l'état des bisulfates en solution, voir BOUTY, *Ann. Ch. Ph.* 6^e série, t. XIV, 1888, p. 82. — HOLLARD, *Journ. de Phys.*, 4^e série, t. V, 1906, p. 654. — BOIZARD, *Journ. de Phys.*, 4^e série, t. VII, 1908, p. 119.

l'acide phosphorique pourrait être employée d'une manière efficace pour des solutions plus diluées ⁽¹⁾; par contre, elle est d'un emploi beaucoup plus laborieux que celle des indices.

DEUXIÈME PARTIE.

CHAPITRE I.

Basicité et formule.

Avant d'entreprendre l'étude de quelques acides minéraux dont la formule et la basicité ne sont pas clairement établies, nous croyons nécessaire de préciser le sens que nous attachons au mot basicité et de donner quelques indications générales sur les moyens qu'on possède pour déterminer la formule des électrolytes.

Basicité. — On définit souvent la basicité de la manière suivante : un acide renfermant par définition de l'hydrogène remplaçable par un métal; on dit qu'il est monobasique si cet hydrogène ne peut être remplacé qu'en totalité. Si, au contraire, on peut effectuer le remplacement par moitié, par tiers, par quart, on dira que l'acide est di, tri, tétrabasique.

Cette définition a l'avantage de rendre la basicité d'un acide complètement indépendante de sa formule, mais si l'on veut l'appliquer d'une manière rigoureuse, on est immédiatement conduit à de singuliers résultats. Par

(¹) Dans le cas de l'acide phosphorique (2^{mol}) neutralisé par la potasse (2^{mol}) l'écart maximum de la densité observée avec la densité calculée est de 0,0085, tandis que l'écart correspondant des indices n'est que de 0,0043.

exemple, les acides di, tri, tétrathioniques, les acides ferrocyanhydrique et ferricyanhydrique seront monobasiques puisqu'on n'a pu réussir jusqu'ici à préparer leurs sels acides, c'est-à-dire à effectuer par fractions le remplacement de l'hydrogène acide. Les acides formique et acétique, par exemple, seraient par contre polybasiques en raison de l'existence de formiates et d'acétates acides, sels dans lesquels l'hydrogène acide n'a été remplacé que d'une manière partielle.

L'acide pyrophosphorique était bibasique tant que l'existence des sels de sodium $P^2O_7 Na^2 H^2$ et $P^2O_7 Na^4$ était seule certaine. Il serait devenu tétrabasique lorsque les délicates préparations des sels impairs furent réalisées par Giran ⁽¹⁾.

La basicité d'un acide, liée ainsi au nombre de sels connus, s'élèverait à mesure que l'étude de l'acide serait plus complète et nous ne pourrions indiquer actuellement qu'un minimum pour chaque acide. Il est à remarquer, d'ailleurs, que lorsqu'on adopte cette définition de la basicité, on s'empresse de ne pas l'appliquer et de conserver pour les différents acides la basicité que l'usage leur a attribuée.

Nous croyons qu'il est préférable au contraire de définir la basicité comme étant le nombre d'atomes d'hydrogène de la molécule, remplaçables par un métal. C'est, d'ailleurs, cette définition qu'on admet généralement d'une façon implicite. L'acide sulfurique $SO_4 H^2$ sera bibasique puisqu'il contient 2^{at} hydrogène remplaçables par des métaux; l'acide phosphorique $PO_4 H^3$ sera tribasique; l'acide phosphoreux $PO_3 H^3$ ne sera que bibasique, car de ses 3^{at} d'hydrogène, 2^{at} seulement sont remplaçables par des métaux.

Remarquons que le remplacement des atomes d'hy-

(1) GIRAN, *Thèse*, Paris, 1903.

drogène acides pourra s'effectuer soit atome par atome, soit seulement en totalité; ce sera une intéressante propriété de l'acide, mais une propriété complètement indépendante de la basicité.

Les 4^{at} d'hydrogène de l'acide ferrocyanhydrique $\text{Fe}(\text{CN})^6\text{H}^4$ pouvant être remplacés par exemple par 4^{at} de K, l'acide ferrocyanhydrique sera tétrabasique, ses quatre hydrogènes ne pouvant d'ailleurs être remplacés qu'en bloc.

En adoptant cette seconde définition de la basicité, on a l'avantage de conserver à la plupart des acides leur basicité habituelle, mais il importe de remarquer immédiatement que la basicité se trouve complètement dépendante de la formule de l'acide.

Tout l'hydrogène de l'acide dithionique est de l'hydrogène acide; suivant qu'on donnera à cet acide la formule SO^3H ou $\text{S}^2\text{O}^6\text{H}^2$, il sera mono ou bibasique. L'acide fluorhydrique sera de même monobasique si on l'écrit HF , bibasique si on l'écrit H^2F^2 . L'acide hypophosphorique sera bi ou tétrabasique suivant qu'on adoptera la formule PO^3H^2 ou $\text{P}^2\text{O}^6\text{H}^4$.

Formule. — La formule d'un composé organique ne se trouve pas complètement déterminée par l'analyse chimique : toute une série de formules multiples ou sous-multiples les unes des autres sont également possibles. L'analyse du benzène permet uniquement de conclure que sa formule est de la forme $(\text{CH})^n$. L'étude de nombreuses réactions du corps sera nécessaire pour déterminer la valeur de n ; cette étude sera généralement fort longue, aussi ne négligera-t-on jamais de déterminer le poids moléculaire par les méthodes physiques (densité de vapeur, cryoscopie, tonométrie, etc.). Grâce à ces méthodes, on est conduit très généralement au même résultat d'une manière incomparablement plus rapide.

La formule d'un acide, d'un sel ou d'une base, n'est également déterminée par l'analyse qu'à un multiple près. Il est nécessaire de déterminer la valeur de ce multiple et rien ne justifie, au moins théoriquement, l'habitude qu'on a de donner aux composés inorganiques la formule la plus simple possible. Contrairement au cas des composés organiques, l'établissement de la formule d'un acide, ou plus généralement d'un électrolyte, par les méthodes physiques, est souvent un problème délicat.

Densité de vapeur. — Les acides minéraux et les sels ne se volatilisent généralement pas sans décomposition; par suite, la méthode des densités de vapeur ne peut être utilisée que dans des cas particuliers. Par exemple, les acides chlorhydrique et bromhydrique ont des densités de vapeur correspondant aux formules les plus simples possible. L'acide fluorhydrique ⁽¹⁾ a, au-dessus de 88°, une densité de vapeur qui correspond à HF. L'acide métaphosphorique ⁽²⁾ a, au rouge vif, une densité correspondant à la formule $(PO^3H)^2$.

Conductibilité électrique. — Ostwald ⁽³⁾ et Walden ⁽⁴⁾, en se basant sur l'examen d'un grand nombre de sels, ont indiqué des relations entre la conductibilité et la valence des ions. Comme nous aurons à nous occuper de ces formules à plusieurs reprises, il est utile que nous les rappellions et que nous indiquions la façon dont on les utilise.

La conductibilité équivalente des sels μ est variable avec la concentration des solutions. Cette concentration est indiquée par la valeur de ν , ν étant, en litres, le volume de la solution qui contient un équivalent-gramme du sel.

⁽¹⁾ THORPE et HAMBLY, *Journ. Chem. Soc.*, t. LV, 1889, p. 165.

⁽²⁾ TILDEN et BARNETT, *Chem. News*, t. LXXIII, 1896, p. 103.

⁽³⁾ OSTWALD, *Zeit. Phys. Chem.*, t. I, 1887, p. 74 et 97.

⁽⁴⁾ WALDEN, *Zeit. Phys. Chem.*, t. I, 1887, p. 529; t. II, 1888, p. 49.

Les mesures sont généralement effectuées pour des valeurs ⁽¹⁾ de ν régulièrement croissantes : 32, 64, 128, 256, 512, 1024. Si l'on représente par Δ la différence des conductibilités équivalentes entre $\nu = 1024$ et $\nu = 32$, on a (règle d'Ostwald)

$$\Delta = n_1 n_2 C;$$

n_1 et n_2 sont les valences de l'anion et du cation, C une constante voisine de 10. Pour un sel de sodium ou de potassium, $n_2 = 1$, donc $n_1 = \frac{\Delta}{C}$. Cette règle donne de bons résultats dans le cas des sels des acides forts normalement dissociés, mais elle cesse d'être applicable aux sels fortement hydrolysés aux grandes dilutions.

Au lieu de considérer l'augmentation de la conductibilité équivalente entre $\nu = 32$ et $\nu = 1024$, on peut considérer l'augmentation dans un intervalle plus restreint; par exemple entre $\nu = 32$ et $\nu = 64$. On désigne par $10^2 \frac{\Delta l}{l}$ le coefficient d'accroissement de conductibilité; dans cet intervalle il est égal à $10^2 \frac{\mu_{64} - \mu_{32}}{\mu_{32}}$ (on multiplie par 10^2 pour avoir des nombres plus maniables).

La règle de Walden indique qu'on a

$$10^2 \frac{\Delta l}{l} = C_1 n_1 n_2;$$

n_1 et n_2 ont la même signification que précédemment,

⁽¹⁾ Très souvent, les conductibilités indiquées dans les Mémoires sont les conductibilités moléculaires (μ et ν se rapportent à la molécule). Il est facile de passer aux conductibilités équivalentes.

Par exemple, d'après Walden, s'il s'agit d'un sel qui ne contient que 1^{re} de K ou de Na dans sa molécule, la conductibilité équivalente est égale à la conductibilité moléculaire et ν conserve la même valeur. Au contraire, pour un sel contenant 2, 3, ou 4^{es} de K ou de Na dans sa molécule, la conductibilité équivalente est de $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ de la conductibilité moléculaire; les valeurs de ν se trouvent également réduites dans les mêmes proportions quand on passe de la molécule à l'équivalent.

C_1 est une constante dont la valeur est voisine de 3. Pour un sel alcalin $n_2 = 1$, donc $n_1 = \frac{10^2 \frac{\Delta l}{l}}{C_1}$. Cette règle est plus générale que celle d'Ostwald : elle s'applique à des sels assez fortement hydrolysés, tels que le phosphate trisodique et le pyrophosphate tétrasodique.

Il est facile de s'en servir pour déterminer la formule d'un sel. Par exemple, la formule de l'hypophosphate neutre de soude est, d'après l'analyse, de la forme $(\text{PO}^3 \text{Na}^2)^n$.

Quelle est la valeur de n ?

La conductibilité équivalente est, il est essentiel de le remarquer, indépendante de la valeur de n , puisqu'elle correspond à $\frac{1}{2n} (\text{PO}^3 \text{Na}^2)^n$, c'est-à-dire à un poids de sel indépendant de n . On trouve ⁽¹⁾ 13,3 pour valeur de l'accroissement de conductibilité, entre $\varphi = 32$ et $\varphi = 64$. Les ions sodium étant monovalents, la valence du reste de la molécule est $n_1 = \frac{13.3}{C_1}$, C_1 est voisin de 3, donc n_1 est voisin de 4,4.

Comme il faut, d'autre part, que n_1 soit entier et pair il ne peut être égal qu'à 4. L'anion est tétravalent, la formule $\text{P}^2\text{O}_6 \text{Na}^4$ s'accorde, et elle est la seule à s'accorder avec la formule de Walden.

Remarquons que la formule de Walden, ou toute autre analogue, ne peut être légitimement appliquée qu'à des sels qui conservent leur individualité en solution, ce qui sera indiqué non par l'existence de ces corps à l'état solide, mais par l'étude des variations des propriétés physiques avec la composition. Il serait, par exemple, tout à fait illusoire de vouloir appliquer la règle à $\text{Na}^2 \text{S} \cdot \text{B}^4 \text{O}_7 \cdot \text{Na}^2 \cdot (\text{IO}^3)^2 \text{KH}$ ou à des solutions dont la composition correspond à celle des borates, arsénites, phosphites trisodiques, car ces corps n'ont pas d'individualité en solution.

⁽¹⁾ PARRAVANO et MARINI, *Atti. r. Accad. Lincei*, 2^e sem. 1906, p. 203.

Cryoscopie. — Nous allons, dans la seconde Partie de notre Travail, utiliser la cryoscopie pour nous donner des indications sur le poids moléculaire de quelques acides et de quelques sels. Il est utile que nous rappelions rapidement quelques faits relatifs à la façon dont se comportent les électrolytes au point de vue cryoscopique.

Une solution aqueuse d'une substance organique (non électrolyte) présente, par rapport à l'eau pure, un abaissement du point de congélation, qui dépend de la concentration de la solution. On peut représenter graphiquement le phénomène en portant en ordonnées la concentration (nombre de molécules-grammes dissoutes dans 100^g d'eau) et en abscisses l'abaissement du point de congélation. Dans ces conditions, on obtient, quand la concentration varie d'une façon continue, une courbe passant par l'origine; cette courbe s'écarte peu d'une droite tant que l'abaissement Δ n'est pas supérieur à 2°. Il s'ensuit que le rapport de l'abaissement à la concentration a une valeur à peu près constante, valeur qu'on désigne sous le nom d'*abaissement moléculaire*.

Considérons maintenant les courbes correspondant à un nombre quelconque de corps organiques; on constate que toutes ces courbes forment un faisceau très serré, d'autant plus serré qu'on se rapproche davantage de l'origine. Tant que l'abaissement est inférieur à 2°, on peut les confondre sans erreur notable avec une seule droite. Il en résulte que toutes les substances organiques dissoutes dans l'eau présentent sensiblement le même abaissement moléculaire ⁽¹⁾ (loi de Raoult, 1882). La valeur de cet abaissement moléculaire est de 18,5.

(1) Comme conséquence, on détermine très souvent en Chimie organique le poids moléculaire par une seule mesure. Quand on veut plus de précision on effectue des mesures pour diverses concentrations et l'on détermine graphiquement le poids moléculaire pour une concentration nulle.

Quand la concentration augmente notablement, les courbes relatives aux différentes substances s'écartent de plus en plus. La loi de Raoult ne s'applique pas aux solutions concentrées ⁽¹⁾.

Remarquons que, depuis les travaux d'Arrhénius, on exprime souvent la concentration par rapport à 100^{cm³} de solution; la variation qui en résulte pour les abaisséments moléculaires est négligeable pour les solutions diluées, mais devient considérable pour les solutions concentrées.

Si nous construisons maintenant la courbe relative à un sel, nous constatons qu'elle s'écarte complètement de celles des substances organiques. L'abaissement moléculaire est toujours notablement supérieur à 18,5. Si l'on examine les courbes relatives à un assez grand nombre de sels, on voit qu'elles sont très différentes. Toutefois, si l'abaissement ne dépasse pas 2°, on constate qu'elles se groupent assez nettement en faisceaux, les sels de même constitution faisant partie du même faisceau. Il s'ensuit que les abaisséments moléculaires des divers sels forment également des groupes, les sels de même constitution faisant partie des mêmes groupes.

Remarque. — [Raoult ⁽²⁾ a donné des Tableaux d'abaisséments moléculaires des sels. On remarque, par exemple, que tous les sels renfermant dans leur molécule 1^{at} de métal monovalent (29 sels étudiés) ont des abaisséments moléculaires compris entre 26,8 et 36,8; les sels renfermant 2^{at} de métal alcalin (17 sels étudiés) ont des abais-

(1) Baud (*Comptes rendus*, t. CL, 1910, p. 528) a montré que la loi de Raoult est applicable aux solutions concentrées si l'on prend comme concentration le poids du corps contenu dans 100^{cm³} de solution et si l'on fait usage d'un dissolvant non polymérisé; ce n'est donc pas le cas pour l'eau.

(2) RAOULT, *Comptes rendus*, t. XCVIII, 1884, p. 509 et 1047.

séments compris entre 35,4 et 46,8. Ces remarques permettent souvent de faire un choix entre deux formules. Par exemple, l'hypophosphate acide de potasse présente, si on l'écrit $\text{PO}^3 \text{HK}$, un abaissement de 20,8 qui est anormal pour un sel contenant 1^{at} de K, si on l'écrit $\text{P}^2 \text{O}^6 \text{H}^2 \text{K}^2$, son abaissement devient 41,6 normal pour un sel en K^2 . On préférera donc cette dernière formule.]

Les anomalies que présentent ainsi les sels par rapport à la loi de Raoult ont été interprétées par Arrhénius (1887). Un sel en solution aqueuse est dissocié en ions; les ions partagent avec les molécules qui subsistent dans la solution la propriété d'abaisser le point de congélation. La nature des ions pas plus que celle des molécules n'influe sur l'abaissement, le nombre des ions et des molécules importe seul.

Dans le cas des électrolytes binaires, c'est-à-dire ne donnant que deux ions, on peut déduire, sans ambiguïté, des mesures cryoscopiques, le degré de dissociation. On peut également le calculer à partir des mesures de conductibilité électrique. Les valeurs obtenues par les deux méthodes pour les solutions diluées concordent d'une façon satisfaisante ⁽¹⁾. Les hypothèses faites se trouvent donc ainsi justifiées.

Quand la concentration croît, les mesures de conductibilité montrent que le degré de dissociation diminue

(1) Si l'on donne aux sulfates magnésiens les formules les plus simples possible, on constate un désaccord complet entre les degrés de dissociation calculés par les deux méthodes, les abaissements moléculaires sont même, pour certaines concentrations, inférieurs à 18,5. On explique cette exception en disant que la formule de ces sels n'est pas $\text{SO}^4 \text{M}$, qu'ils sont polymérisés. Voir, en particulier, RAOULT, *Cryoscopie* (Coll. *Scientia*, p. 93-95); Colson (*Bull. Soc. ch.*, 4^e série, t. IX, p. 576-793) est récemment parvenu à la même conclusion par un raisonnement qui n'est pas à l'abri de toute critique (Cf. URBAIN, *Bull. Soc. ch.*, 4^e série, t. IX, p. 626, 753 et 796).

constamment; on doit donc s'attendre à ce qu'il en soit de même pour les abaisséments moléculaires. En fait, les abaisséments moléculaires sont, pour les grandes dilutions, très voisins de $18,5 \times 2$, abaissément qui correspond à la dissociation complète d'un électrolyte binaire; quand la concentration augmente, l'abaissément moléculaire diminue bien, mais seulement jusqu'à une certaine concentration variable avec le sel considéré. Au delà il croît, et souvent même assez rapidement, il atteint des valeurs beaucoup plus grandes que $18,5 \times 2$.

- Voici, par exemple, d'après Jones et Getman ⁽¹⁾, un Tableau relatif au bromure de lithium où m est le nombre de molécules au litre, $\frac{\Delta}{m}$ l'abaissément moléculaire rapporté à 100^{cm}³ de solution, L' l'abaissément moléculaire rapporté à 100^g d'eau, L l'abaissément moléculaire calculé d'après les mesures de conductibilité :

m	$\frac{\Delta}{m}$	L'	L
0,484	40,1	39,5	32,7
0,969	44,1	43,0	32,0
1,940	53,1	50,4	29,9
3,880	78,9	74,0	27,5
4,850	90,7	78,4	26,4

On explique ce fait par la formation d'hydrates. Des molécules d'eau se lient aux molécules du sel en solution; par suite, la quantité d'eau qui fonctionne comme solvant diminue et l'abaissément moléculaire augmente. Quoi qu'il en soit, l'accord entre la cryoscopie et la conductibilité n'existe que pour les solutions diluées.

Pour les sels se dissociant en trois ou plus de trois ions, il n'est pas possible de calculer le degré de dissociation par la cryoscopie et par la conductibilité. Si on le fait

(1). JONES et GETMAN, *Zeit. Phys. Ch.*, t. XLIX, 1904, p. 440.

souvent ⁽¹⁾, ce n'est qu'en supposant implicitement qu'il n'existe, dans la solution d'un sel tel que AM^n , à côté des molécules non dissociées, que des ions A et M. Cette hypothèse doit être pratiquement exacte pour certains sels, mais elle est tout à fait insuffisante pour les sels des acides polybasiques mixtes, comme elle l'est pour ces acides eux-mêmes.

Pour les solutions concentrées des sels polyioniques, on constate, d'une manière très générale, que l'abaissement moléculaire croît avec la concentration; on explique encore cela par la formation d'hydrates ⁽²⁾.

Remarquons enfin que les acides n'approchent souvent de la dissociation complète que pour des solutions beaucoup plus diluées que celles qui peuvent être étudiées avec quelque précision par la cryoscopie. Les abaissements moléculaires qu'on observe sont donc très éloignés de ceux qui correspondraient à la dissociation complète. Par exemple, une solution renfermant $0^{\text{mol}},077$ d'acide phosphorique ⁽³⁾ par litre ne présente qu'un abaissement moléculaire de 26,1 lorsque la seule dissociation complète

⁽¹⁾ Au lieu de comparer les degrés de dissociation, on compare plus souvent, ce qui revient d'ailleurs au même, les valeurs de i .

$$i = \frac{\text{abaissement moléculaire}}{18,5} \text{ et } i = 1 + (K - 1)\alpha, \alpha \text{ étant le}$$
 degré de dissociation déterminé par la conductibilité et K le nombre d'ions que donne la molécule en se dissociant.

⁽²⁾ La question des hydrates, et plus généralement des solvates, en solution, a donné lieu à un grand nombre de travaux de Jones et de ses collaborateurs (voir la bibliographie dans *Zeitch. f. phys. Chem.*, t. LXXIV, 1910, p. 379). La composition des hydrates a été calculée (*Zeitch. f. phys. Chem.*, t. XLIX, 1904, p. 438). Ces calculs reposent sur un assez grand nombre d'hypothèses; on suppose notamment que la loi de Raoult est vraie à toute concentration et que les écarts observés ne proviennent que de l'hydratation des sels. Nous ne croyons pas que les conclusions s'imposent dans ces conditions.

⁽³⁾ ARRHÉNIVUS, *Zeit. Phys. Chem.*, t. II, 1888, p. 496.

en $\text{PO}^4 \text{H}^2$ et H donnerait un abaissement moléculaire de $18,5 \times 2 = 37$. Une solution d'acide fluorhydrique ⁽¹⁾ HF qui présente un abaissement de $0^{\circ},18$, conduit à un abaissement moléculaire de $19,5$, très éloigné de l'abaissement limite $18,5 \times 2$. La même remarque s'applique aux sels acides des acides polybasiques mixtes; il n'est pas possible d'approcher de l'abaissement moléculaire correspondant à la dissociation complète ni même de le déterminer par extrapolation.

Dérivés non électrolytes. — Les complications qui se présentent pour la cryoscopie dans le cas des acides et des sels se retrouveraient de même pour la tonométrie, la pression osmotique, l'abaissement de solubilité, etc.; elles tiennent au fait que ces corps sont des électrolytes.

Une méthode particulièrement élégante pour déterminer la formule d'un acide consistera à préparer, à partir de l'acide des dérivés non électrolytes, des éthers par exemple.

Ainsi, à partir de l'acide phosphorique, on préparera des phosphates alcooliques neutres : phosphates de méthyle, d'éthyle, etc. Ces corps sont solubles dans l'eau et dans le benzène; la cryoscopie dans ces solvants ⁽²⁾ montre que leurs poids moléculaires correspondent à $\text{PO}^4 (\text{CH}_3)^3$, $\text{PO}^4 (\text{C}^2 \text{H}_5)^3$, etc. L'analyse chimique ayant montré, d'autre part, que l'acide phosphorique est $(\text{PO}^4 \text{H}^3)^n$, on en conclura que $n = 1$. Les éthers ne sont malheu-

⁽¹⁾ Paterno et Peratoner (*Atti. r. Accad. Lincei*, 2^e sem. 1890, p. 306) ont conclu de leurs mesures cryoscopiques, et on l'a souvent répété depuis, que la formule de l'acide fluorhydrique est $\text{H}^2 \text{F}^2$. Pour nous, cette conclusion, qui est basée sur la comparaison de l'acide fluorhydrique et de l'acide chlorhydrique (acide fort), ne peut se soutenir. Les nombres observés sont bien ceux qui correspondent à un acide faible de formule HF.

⁽²⁾ CAVALIER, *Travaux scient. Univers. de Rennes*, 1904.

reusement connus que pour un assez petit nombre d'acides minéraux.

On peut, de même, s'adresser aux anhydrides d'acides ou mieux aux chlorures d'acides, souvent volatils et assez souvent solubles dans les solvants organiques. Mais ici encore, on ne connaît pas les chlorures correspondant à tous les acides minéraux.

Examen des sels ⁽¹⁾. — On peut se proposer enfin de déterminer la formule d'un acide par de simples considérations chimiques, comme on peut le faire pour des composés organiques. Dans le cas du benzène, par exemple, l'analyse chimique ayant indiqué la formule $(CH)^n$, on dit que $n = 6$ parce qu'on peut remplacer le sixième de l'hydrogène par Cl. OH. NO². NH², etc.

Examinons de la même manière quelques acides.

L'acide sulfurique et la potasse donnent des sels ⁽²⁾ dont les formules, d'après l'analyse chimique, ne peuvent être plus simples que $(SO^4)^2 H^3 K - SO^4 HK - (SO^4)^7 H^6 K^3 - (SO^4)^4 H^3 K^5 - (SO^4)^2 HK^3 - SO^4 K^2$. On voit donc que l'hydrogène de l'acide sulfurique peut être remplacé par moitié, par quart, par septième, par huitième. Il faudrait donc assigner à n une valeur très élevée. On ne le fera point pourtant, car toutes les mesures physico-chimiques portant sur l'acide, sur ses sels, ou sur ses dérivés organiques, et les autres propriétés chimiques, sont en accord avec la formule habituelle $SO^4 H^2$. Conservant cette formule, on dira que les sels énumérés plus haut forment deux catégories : celle des sels normaux ($SO^4 HK$ et $SO^4 K^2$), dérivant simplement de la formule de l'acide, et celle des sels anormaux, ou composés d'addition qu'on

⁽¹⁾ Ceci reviendrait à déterminer la formule en se basant sur la définition de la basicité que nous n'avons pas adoptée.

⁽²⁾ STORTENBEKER, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, t. XXI, 1902, p. 397.

pourra écrire $\text{SO}^4 \text{H}^2$, $\text{SO}^4 \text{HK}$ — $6 \text{SO}^4 \text{HK}$, $\text{SO}^4 \text{K}^2$ — $3 \text{SO}^4 \text{HK}$, $\text{SO}^4 \text{K}^2$ — $\text{SO}^4 \text{HK}$, $\text{SO}^4 \text{K}^2$.

L'acide phosphorique donne de même avec la potasse des sels $(\text{PO}^4)^2 \text{H}^5 \text{K}$ — $\text{PO}^4 \text{H}^2 \text{K}$ — $(\text{PO}^4)^3 \text{H}^4 \text{K}^5$ — $(\text{PO}^4)^4 \text{H}^5 \text{K}^7$ — $\text{PO}^4 \text{HK}^2$ — $\text{PO}^4 \text{K}^3$ où l'hydrogène est remplacé par tiers, par sixième, par neuvième, par douzième. On lui conservera cependant la formule $\text{PO}^4 \text{H}^3$ qui est en accord avec toutes les déterminations physico-chimiques et l'on dira que $\text{PO}^4 \text{H}^2 \text{K}$, $\text{PO}^4 \text{HK}^2$, $\text{PO}^4 \text{K}^3$ sont des sels normaux, tandis que les autres sont des composés d'addition.

L'examen des sels ne permet donc pas de déterminer la formule d'un acide, car on ne possède pas de critérium permettant de reconnaître *a priori* si un sel est un sel normal ou un composé d'addition. Cette distinction reste dépendante de la formule. Même si nous possédions ce critérium, la méthode ne serait pas sûre, car le nombre des sels normaux peut être inférieur à celui que prévoit la théorie. (Cas des acides dithionique, tétrathionique, persulfurique, hydrosulfureux).

Quand on a fixé la formule d'un dérivé quelconque d'un acide, fait qui est intéressant en lui-même, on en déduit très généralement la formule de l'acide. Il est, croyons-nous, très important de remarquer qu'en faisant cela, on suppose implicitement que la formule du composé considéré dérive normalement de celle de l'acide, que les relations qui unissent le composé à l'acide sont les plus simples possible.

Si cette supposition se trouve généralement justifiée, elle n'est cependant pas obligatoire. De la formule d'un anhydride ou d'un chlorure d'acide, il serait téméraire de déduire la formule de l'acide. Deux anhydrides (par exemple, SO^3 et $\text{S}^2 \text{O}^6$) peuvent correspondre au même acide, comme plusieurs acides peuvent correspondre au

même anhydride (par exemple, P^2O^5). A PCl^5 ne correspond pas $P(OH)^5$, mais PO^4H^3 , et à PCl^3 ne correspond pas un acide tribasique. A l'acide sulfureux correspondent deux séries différentes d'éthers neutres, à l'acide phosphoreux également. Nous verrons de même que l'acide hypophosphorique répond à la formule $P^2O^6H^4$ et que ses éthers, si les déterminations de Rosenheim et de ses élèves sont exactes, dérivent de PO^3H^2 . Dans le cas des acides chromique et periodique, nous verrons enfin des sels qui ne dérivent pas simplement de l'acide et qui ne sont cependant pas des composés anormaux, puisqu'ils sont nettement caractérisés en solution.

En définitive, nous ne croyons pas qu'il y ait de méthode physique, et surtout chimique, qui permette de fixer, à coup sûr, la formule d'un acide. Mais, dans chaque cas particulier, les méthodes physiques, et particulièrement la cryoscopie comme nous allons le voir, appliquées à l'acide et prudemment à ses dérivés, permettent de rejeter certaines formules, de restreindre en quelque sorte l'indétermination, et ainsi d'arriver souvent au résultat d'une manière rapide.

CHAPITRE II.

Acide iodique.

L'analyse chimique de l'acide iodique montre que sa formule est $(IO^3H)^n$. Il se distingue immédiatement des composés correspondants du chlore et du brome : les acides chlorique et bromique, par sa propriété de donner facilement des sels acides. Aussi, tandis qu'on admet sans discussion pour les acides chlorique et bromique les formules ClO^3H et BrO^3H , on trouve indiqué pour l'acide iodique tantôt la formule IO^3H , tantôt la formule $I^2O^6H^2$.

Se basant en particulier sur l'existence d'un iodate

acide, Thomsen ⁽¹⁾ adopte la formule $\text{I}^2\text{O}^6\text{H}^2$. Aujourd'hui, on connaît trois séries d'iodates alcalins dont les formules les plus simples possible sont $\text{I}^3\text{O}^9\text{RH}^2$ ⁽²⁾, $\text{I}^2\text{O}^6\text{RH}$ ⁽³⁾, IO^3R . Nous avons vu que l'examen des sels ne permet pas de déterminer la formule d'un acide; suivant la formule qu'on adoptera, un même sel sera considéré comme sel normal ou comme composé d'addition. Par exemple, si l'acide a pour formule IO^3H , on aura une seule série de sels normaux IO^3R et deux séries de sels doubles qu'on écrira $2\text{IO}^3\text{H}.\text{IO}^3\text{R}$ et $\text{IO}^3\text{H}.\text{IO}^3\text{R}$. Si la formule est, au contraire, $\text{I}^2\text{O}^6\text{H}^2$, on aura deux séries de sels normaux $\text{I}^2\text{O}^6\text{RH}$ et $\text{I}^2\text{O}^6\text{R}^2$ et une série de sels doubles $2\text{IO}^6\text{H}^2$, $\text{I}^2\text{O}^6\text{R}^2$. Pour que tous les sels soient des sels normaux, il faudrait prendre une formule en I^6 .

Étude de la neutralisation. — Nous avons étudié la variation du point de congélation quand on neutralise une solution d'acide iodique ($0^{\text{at}},4$ d'iode au litre) par de la potasse ($0^{\text{mol}},4$ au litre). (Nous exprimons la concentration en atomes d'iode pour ne pas préjuger de la formule.)

Acide pour 100.	Base pour 100.	Abaissements.
100	0	0,970
90	10	0,894
85	15	0,859
75	25	0,792
65	35	0,724
60	40	0,690
55	45	0,658
50	50	0,630
45	55	0,698

⁽¹⁾ THOMSEN, *Berich. chem. Gesell.*, t. VII, 1874, p. 112.

⁽²⁾ BLUMSTRAND, *J. prakt. Chem.* t. XL, 2^e sem. 1889, p. 305.

⁽³⁾ SERULLAS, *Ann. Phys. Ch.*, t. XLIII, 2^e sem., 1830, p. 121.

Acide pour 100.	Base pour 100.	Abaissements.
40	60	0
35	65	0,275
25	75	0,850
15	85	1,097
10	90	1,165
0	100	1,250
		1,411

Le sel neutre correspond au minimum du point de congélation; il est nettement caractérisé par le graphique (fig. 15). Entre l'acide et ce sel neutre, la variation

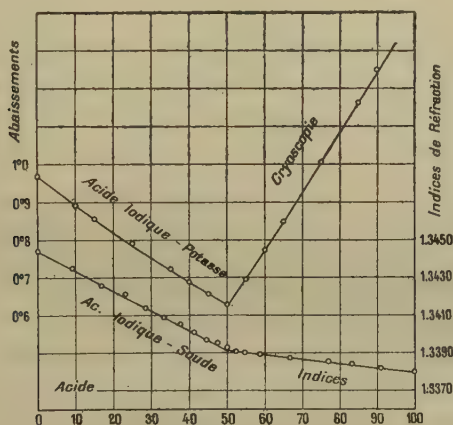


Fig. 15.

de l'abaissement est continue; la courbe ne présente pas de brisures caractérisant en solution les autres sels connus à l'état solide.

La variation de l'indice de réfraction, quand on neutralise l'acide iodique ($0^{\text{at}},5$ d'iode au litre) par de la soude ($0^{\text{mol}},5$ au litre), est représentée par deux droites (fig. 15) se coupant en un point correspondant au sel neutre; ici encore ce sel est le seul caractérisé en solution.

Acide iodique ($0^{\text{at}},5$ d'I au litre) et soude ($0^{\text{mol}},5$ au litre); $t = 21$.

Acide pour 100.	Base pour 100.	Indices.
100,0	0,0	1,3444
91,6	9,0	1,3435
83,3	16,7	1,3426
77,0	23,0	1,3421
71,5	28,5	1,3414
66,6	33,3	1,3409
62,5	37,5	1,3405
58,8	41,2	1,3401
55,5	44,5	1,3497
52,6	47,4	1,3395
50,0	50,0	1,3392
47,6	52,4	1,3391
45,4	54,6	1,3390
41,2	58,8	1,3389
33,3	66,6	1,3387
23,0	77,0	1,3385
16,7	83,3	1,3384
9,0	91,0	1,3382
0,0	100,0	1,3380

Miolati et Mascetti ⁽¹⁾ ont étudié la variation de la conductibilité pendant la neutralisation de l'acide iodique par la soude et par l'ammoniaque. Ils ont observé seulement des brisures correspondant aux sels neutres. Ces recherches ont été reprises récemment par G. Nadalini ⁽²⁾ qui a opéré à des concentrations très variables, sans trouver de variations brusques de courbure aux points correspondant aux iodates acides.

Il semble donc bien que les iodates acides n'existent pas en solution puisqu'ils ne sont caractérisés, ni par les courbes cryoscopiques, ni par les courbes d'indice, ni par les courbes de conductibilité. Pouvons-nous en dé-

(1) MIOLATI et MASCEITI, *Gazz. chim. ital.*, t. XXXI, 1901, p. 93.

(2) G. NADALINI, cité par BRUNI, *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXIX, 1909, p. 69.

duire que ces sels sont des sels doubles, que l'acide iodique est un acide monobasique et que sa formule est par suite IO^3H ? Nous ne le croyons pas. En effet, l'acide sulfurique, acide incontestablement bibasique et de formule certaine, donne des courbes analogues à celles de l'acide iodique, courbes où les bisulfates ne se trouvent pas caractérisés. Il est nécessaire que nous examinions les valeurs cryoscopiques et les valeurs de la conductibilité de l'acide lui-même.

Cryoscopie de l'acide. — Une série très complète de mesures a été effectuée par Groschuff ⁽¹⁾; dans le Tableau suivant se trouvent rapportées les déterminations de cet auteur relatives aux solutions les plus diluées. Nous avons calculé les valeurs de l'abaissement moléculaire dans l'hypothèse d'une formule simple et dans l'hypothèse d'une formule double.

Quand on passe de la formule simple à la formule double le nombre des molécules devient deux fois plus petit, par suite l'abaissement moléculaire devient deux fois plus grand.

Nombre de grammes de IO^3H dans 100 ^e d'eau.		Abaissements moléculaires.	
	Δ .	$\text{IO}^3\text{H} (\Delta, m)$.	$\text{I}^2\text{O}^5\text{H} (\Delta_2 m)$.
0,591	0,108	32,2	64,3
1,257	0,218	30,5	61,0
1,817	0,300	29,0	58,1
2,576	0,414	28,2	56,4
3,036	0,483	28,0	56,0
3,268	0,507	27,3	54,6
4,553	0,672	25,7	51,4

Dans le cas d'une formule double l'abaissement moléculaire ne peut, *a priori*, être supérieur à $18,5 \times 3 = 55,5$, c'est-à-dire à celui qui correspondrait à une dissociation

⁽¹⁾ GROSCHUFF, *Zeit. anorg. Chem.*, t. XLVII, 1905, p. 331.

complète en $\text{I}^2\text{O}^6.\text{H}$ et H . Comme on observe au contraire dans cette hypothèse des abaisséments moléculaires notablement supérieurs à 55,5, il s'ensuit que la formule double n'est pas possible.

A fortiori ⁽¹⁾ une formule en I^3 ou une formule plus condensée se trouve écartée. Il ne reste comme seule acceptable que la formule simple IO^3H .

Dans le Tableau suivant nous avons indiqué les valeurs cryoscopiques que nous avons observées pour l'iodate de soude; ce sel a été préparé par neutralisation de l'acide.

Concentrations en mol.-g.		Abaisséments moléculaires.	
de IO^3Na au litre.	Abaisséments.	IO^3Na .	$\text{I}^2\text{O}^6\text{Na}^2$.
0,220	0,685	31,2	62,4
0,165	0,518	31,3	62,6
0,132	0,420	31,8	63,6

On voit que les abaisséments moléculaires calculés dans l'hypothèse de la formule double sont encore supérieurs à $18,5 \times 3 = 55,5$, qui correspondrait à la dissociation complète. On ne peut donc admettre cette formule

(1) Soit, en effet, une formule n fois condensée, l'abaissement moléculaire est $n\Delta_1 m$; il ne peut être supérieur à $18,5 \times (n+1)$ si la formule est possible.

Or, nous avons

$$2\Delta_1 m > 18,5 \times 3;$$

donc,

$$n\Delta_1 m > 18,5 \times \frac{3n}{2},$$

n étant plus grand que 2

$$18,5 \times \frac{3n}{2} > 18,5(n+1).$$

par suite

$$n\Delta_1 m > 18,5 \left(\frac{n+1}{n} \right),$$

la formule $(\text{IO}^3\text{H})^n$ n'est donc pas possible.

ou une formule plus condensée. L'iodate neutre de soude répond à la formule IO^3Na .

La cryoscopie nous indique donc nettement que l'acide iodique répond à la formule IO^3H , et que les sels neutres en dérivent normalement. Les autres faits peuvent également bien s'interpréter à l'aide de cette formule.

Les conductibilités des acides chlorique, bromique, iodique sont du même ordre aux grandes dilutions, mais, pour les solutions plus concentrées, la conductibilité de l'acide iodique devient beaucoup plus faible, montrant que cet acide est notablement moins dissocié que l'acide chlorique.

Conductibilités moléculaires à 25° (1).

v .	ClO^3H .	BrO^3H .	IO^3H .
2	331		181
8	350		251
32	363	337	307
128	374	357	341
1024	377	376	354

L'unité de résistance est le Siemens.

Ceci résulte aussi des mesures cryoscopiques : une solution d'acide iodique ($0^{\text{mol}},4$ de IO^3H au litre) ne donne qu'un abaissement de $0^{\circ},97$, tandis qu'une solution d'acide chlorique de même concentration donne, comme nous l'avons vu, un abaissement de $1^{\circ},47$.

Les valeurs de i peuvent ici se calculer sans ambiguïté à partir des mesures cryoscopiques (2), et à partir des mesures de conductibilité, car il n'y a qu'un schéma possible de dissociation, IO^3 et H .

(1) OSTWALD, *Lehrbuch der Allgemeinen Chem.*, t. II, 1^e Partie, p. 723.

(2) GROSCHUFF, *loc. cit.*

v.	Valeur de $\bar{\epsilon}$.	
	Cryoscopie.	Conductibilité à 0°.
18	1,57	1,72
16	1,67	1,81
32	1,75	1,88

L'accord n'est pas très bon, mais il semble s'améliorer à mesure que la dilution croît.

Les conductibilités des chlorate, bromate et iodate de potassium montrent que ces sels ont des degrés de dissociation voisins ⁽¹⁾. L'application des formules d'Ostwald et de Walden conduit à leur donner les formules les plus simples possible ⁽²⁾. Les mesures tonométriques de Rosenheim et Liebnecht ⁽³⁾ montrent de même l'analogie qui existe entre ClO^3H et IO^3K .

Quant aux sels acides, il serait tout à fait illusoire de vouloir tirer des conclusions de leurs abaisséments moléculaires ou de leurs conductibilités, de leur appliquer la règle de Walden ou toute autre, puisque nous avons vu qu'ils ne conservaient pas leur individualité en solution, qu'ils se comportaient comme des mélanges d'acide et de sel neutre.

Si l'acide iodique répond ainsi, pour les solutions examinées, à la formule la plus simple possible, en est-il de même pour les solutions plus concentrées ?

Les mesures de Groschuff montrent que l'abaissement moléculaire de l'acide diminue assez rapidement à mesure que la concentration augmente. Par exemple, une solution contenant 176^g d'acide iodique au litre a un abaissement moléculaire de 17,0 et une solution contenant 352^g

⁽¹⁾ OSTWALD, *loc. cit.*

⁽²⁾ WALDEN, *Zeit. Phys. Chem.*, t. II, 1888, p. 63.

⁽³⁾ ROSENHEIM et LIEBNECHT, *Lieb. Ann.*, t. CCCVIII, 1899, p. 40.

au litre n'a plus qu'un abaissement de 11,1. Ces abaisséments sont exprimés par rapport à 100^g d'eau; si on les exprime par rapport à 100^{cm³} de solution ils deviennent plus forts (17,5 et 11,8), mais restent néanmoins inférieurs à celui des non-électrolytes. Il semble donc qu'il est nécessaire de conclure avec Groschuff que l'acide existe sous forme de molécules condensées, au moins $(\text{IO}^3\text{H})^2$. Cette conclusion n'est nécessaire qu'autant que nous supposons la loi de Raoult applicable à des solutions contenant 176^g et 352^g de matière dissoute au litre; on sait que cette supposition est démentie par les faits.

Toutefois, il n'en est pas moins vrai que l'acide iodique se conduit d'une façon toute différente de la grande majorité des électrolytes, pour lesquels l'abaissement moléculaire, en solutions concentrées, augmente rapidement avec la concentration. Il est donc très possible qu'il y ait polymérisation en solutions concentrées, polymérisation qui aurait pour effet de diminuer les abaisséments cryoscopiques. Faudrait-il voir là la cause déterminant la formation des iodates acides, tels que $\text{I}^2\text{O}^6\text{RH}$ et $\text{I}^3\text{O}^9\text{RH}^2$? Il est bien difficile de le savoir, car il n'y a rien de général: par exemple l'acide sulfurique, qui donne lui aussi de nombreux sels acides, présente pourtant en solutions concentrées, une élévation considérable de l'abaissement moléculaire avec la concentration ⁽¹⁾.

En résumé, l'acide iodique correspond à la formule IO^3H et non à la formule double souvent proposée, ses sels acides n'apparaissent pas en solution, ses sels neutres dérivent bien de IO^3H . Il est vraisemblable que l'acide est polymérisé en solutions concentrées.

(1) JONES et GETMANN, *Zeit. Phys. Chem.*, t. XLIX, 1904, p. 446.

CHAPITRE III.

Acide dithionique.

L'acide dithionique ou hyposulfurique n'est connu qu'en dissolution; par contre, ses sels sont très bien définis. Tous ces sels, qui forment une même série ne renferment pas d'hydrogène. Tout l'hydrogène de l'acide dithionique est donc de l'hydrogène acide. L'analyse des sels alcalins montre que leur formule est $(\text{SO}^3 \text{M})^n$ ils dérivent de l'acide $(\text{SO}^3 \text{H})^n$.

Plusieurs auteurs ⁽¹⁾ ont pris $n = 1$, mais plus généralement, malgré l'absence des sels acides, on fait $n = 2$.

Neutralisation de l'acide. — L'acide a été préparé en décomposant à 0° le sel de baryum, par la quantité cal-

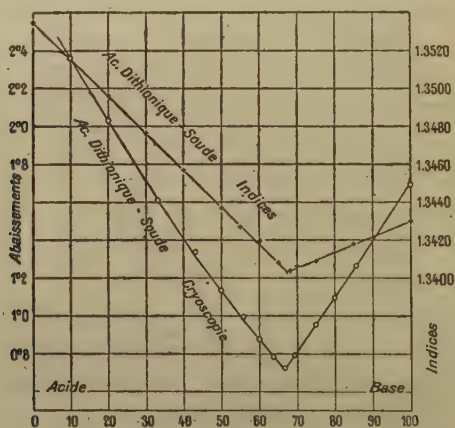


Fig. 16.

culée d'acide sulfurique. La solution de l'acide était

⁽¹⁾ KOLBE, *J. prakt. Chem.*, t. XIX, 1840, p. 485. — KLUS, *Lieb. Ann. Chem.*, t. CCXLVI, p. 179. — TREY, *J. prakt. Chem.*, t. XXXI, p. 223.

complètement débarrassée de sulfate de baryte par centrifugation, et dosée volumétriquement par la soude (les virages au méthylorange et à la phtaléine se produisent sensiblement en même temps).

Nous avons suivi la variation du point de congélation au cours de la neutralisation d'une solution d'acide dithionique renfermant 1^{at} de soufre au litre, c'est-à-dire SO_3H ou $\frac{1}{2}\text{S}^2\text{O}_6\text{H}^2$ au litre par de la soude ($0^{\text{mol}},5$ au litre).

Acide dithionique (1^{at} S au litre) et soude ($0^{\text{mol}},5$ au litre).

Acide pour 100.	Base pour 100.	Abaiss ⁽¹⁾ ments.
100,0	0,0	2,700
90,0	10,0	2,360
80,0	20,0	2,032
66,6	33,3	1,612
57,2	42,8	1,335
50,0	50,0	1,137
44,4	55,6	0,992
40,0	60,0	0,872
36,4	63,6	0,782
33,3	66,6	0,723
30,8	69,2	0,792
25,0	75,0	0,952
20,0	80,0	1,095
14,3	85,7	1,263
0,0	100,0	1,691

L'abaissement passe par un minimum pour la solution qui renferme 1^{at} de soufre pour 1^{at} de sodium, c'est-à-dire pour celle qui correspond au dithionate neutre. Le diagramme (fig. 16) se compose de deux branches de courbes qui se coupent au point correspondant au sel neutre; de l'acide au sel neutre, l'abaissement varie de façon continue, aucune brisure ne vient indiquer l'existence d'un sel acide en solution. On sait qu'on ne connaît pas non plus de dithionate acide à l'état solide.

La variation de l'indice de réfraction dans la neutralisation de l'acide (2^{at} , 02 de soufre au litre) par de la soude (1^{mol} au litre) est représentée par deux droites. Le sel neutre est encore seul mis en évidence.

Acide dithionique (2^{at} , 02 de S au litre)

et soude (1^{mol} au litre); $t = 21^{\circ}$.

Volumes		
d'acide.	de soude.	Indices.
100	0	1,3535
90	10	1,3515
80	20	1,3496
70	30	1,3476
60	40	1,3457
50	50	1,3437
45	55	1,3427
40	60	1,3419
35	65	1,3408
32	68	1,3404
30	70	1,3406
25	75	1,3409
15	85	1,3418
0	100	1,3429

Comme dans le cas de l'acide iodique, et pour la même raison, nous ne pouvons, du fait que les sels neutres sont seuls accusés par la cryoscopie et par l'indice, conclure que l'acide est monobasique, c'est-à-dire que la formule est $\text{SO}^3 \text{H}$.

Cryoscopie de l'acide. — Le Tableau suivant indique les valeurs cryoscopiques obtenues pour des solutions d'acide dithionique. Les abaissements moléculaires Δ_m ont été calculés dans les deux hypothèses : formule simple et formule double.

($T_m \pm$ nombres de molécules au litre. Δ = abaisséments.)

SO ³ H.			S ² O ⁶ H ² .		
T_m .	Δ .	Δ_m .	T_m .	Δ .	Δ_m .
0,496	1,280	25,8	0,248	1,280	51,6
0,354	0,910	25,7	0,177	0,910	51,4
0,274	0,698	25,4	0,137	0,698	50,9
0,190	0,478	25,1	0,095	0,478	50,3
0,127	0,318	25,0	0,063	0,318	50,0
0,076	0,196	25,7	0,038	0,196	51,5

Dans les deux cas, ils sont compris entre 18,5 et l'abaissément qui correspondrait à la dissociation complète; par suite, aucune des deux formules n'est impossible *a priori*.

Avec la formule double S²O⁶H², l'acide présente des abaisséments moléculaires très élevés; il apparaît comme très dissocié (la dissociation complète correspondrait à 55,5), beaucoup plus que l'acide sulfurique, qui donne des abaisséments voisins de 38. Si l'acide répond bien à cette formule, il doit se comporter également, vis-à-vis de la conductibilité électrique, comme beaucoup plus dissocié que l'acide sulfurique; c'est effectivement ce que l'on constate en examinant les valeurs obtenues par Ostwald (1).

Dans le Tableau ci-après nous avons calculé, dans les deux hypothèses, les abaisséments moléculaires à partir des mesures électriques et nous les avons comparés à ceux obtenus par cryoscopie. [En formule simple, l'abaissément calculé est donné par $(1 + \alpha) 18,5$ et en formule double par $(1 + 2\alpha) 18,5$, α étant le degré de dissociation; dans le cas de la formule double, nous avons ainsi supposé que la dissociation se faisait uniquement en S²O⁶, H, H.]

(1) OSTWALD, *Lehrbuch der Allgemeinen Chem.*, t. II, 1^{re} Partie, p. 726.

SO ² H.			S ² O ⁶ H ² .		
Abaissements moléculaires.			Abaissements moléculaires.		
T _m .	Cryos- copie.	Conduc- tibilité.	T _m .	Cryos- copie.	Conduc- tibilité.
0,496	25,8	34,5	0,248	51,6	50,5
0,354	25,7	34,6	0,177	51,4	50,6
0,274	25,4	34,6	0,137	50,9	50,8
0,190	25,1	34,9	0,095	50,3	51,4
0,127	25,0	35,3	0,063	50,0	52,1
0,076	25,7	35,6	0,038	51,5	52,8

On voit que la formule double est celle qui convient; l'acide dithionique S²O⁶H² est donc un acide bibasique beaucoup plus dissocié que l'acide sulfurique.

Pour le dithionate de potasse, nous avons obtenu les valeurs suivantes :

T _m .	Δ.	Δ _m .
0,120	0,482	40,2
0,100	0,410	41,0
0,086	0,360	41,9
0,080	0,338	42,2
0,067	0,296	44,2
0,057	0,256	44,9

Les abaissements moléculaires sont normaux pour un sel renfermant 2^{at} de potassium dans sa molécule. En formule simple, ils deviendraient moitié plus petits (20,1 à 22,4), ils seraient anormalement faibles pour un sel contenant 1^{at} de potassium dans sa molécule.

Les règles d'Ostwald et de Walden conduisent de même pour le sel de sodium, à la formule double ⁽¹⁾.

La formule de l'acide dithionique est donc S²O⁶H² double de la plus simple possible, malgré l'absence de sels acides il est bibasique; les sels neutres dérivent normalement de l'acide.

(1) OSTWALD, *Zeit. Phys. Chem.*, t. I, 1887, p. 106.

Remarquons que Baubigny ⁽¹⁾ a récemment été conduit par des faits purement chimiques, en particulier décomposition du sulfite d'argent et des sulfites doubles avec formation de dithionate, et des considérations de valences, à adopter pour l'acide dithionique la formule $S^2O^{\bullet}H^2$.

Remarque. — Pour le dithionate de baryum, nous avons obtenu les valeurs cryoscopiques suivantes :

T_m	Δ	Δ_m
0,277	0,597	21,5
0,227	0,497	21,8
0,147	0,343	23,3

Les valeurs de l'abaissement moléculaire sont voisines de celle obtenue par Raoult ⁽²⁾ (22,0). Elles sont du même ordre que celles présentées par le sulfate de magnésie (19,2), le sulfate de zinc (18,2), le sulfate de cuivre (18,0), le chromate de magnésie (19,5), le succinate de magnésie (23,9), le malate de baryum (20,1), le malate de magnésie (19,3) ⁽³⁾.

Comme dans le cas des sulfates magnésiens, il semble nécessaire de supposer que le dithionate de baryum ne répond pas à la formule S^2O^6Ba , mais qu'il est polymérisé.

CHAPITRE IV.

Acide pyrophosphorique.

On donne à l'acide pyrophosphorique la formule $P^2O^7H^4$. Il présente la particularité suivante : tandis que ses sels pairs, $P^2O^7Na^+$ et $P^2O^7Na^2H^2$, s'obtiennent facilement, ses sels impairs sont de préparation difficile.

⁽¹⁾ BAUBIGNY, *Ann. Ph. Ch.*, 8^e série., t. XX, 1910, p. 53.

⁽²⁾ RAOULT, *Comptes rendus*, t. XCVIII.

⁽³⁾ RAOULT, *loc. cit.*

Le sel tri $P^2O^7Na^3H$ a été préparé pour la première fois par Salzer ⁽¹⁾ en 1894; le sel mono $P^2O^7NaH^3$ n'a été obtenu qu'en 1903 par Giran ⁽²⁾. Pour cette raison, la basicité de l'acide a été discutée.

Nous avons étudié la neutralisation de l'acide pyrophosphorique pour voir s'il était possible de montrer, par l'examen des courbes cryoscopiques et des courbes d'indice, l'existence des quatre séries de sels en solution, de la même manière que nous avons reconnu l'existence des trois séries pour l'acide orthophosphorique.

A partir de $P^2O^7Na^4$ recristallisé plusieurs fois, on prépare le pyrophosphate de plomb $P^2O^7Pb^2$. Ce sel est mis en suspension dans l'eau glacée, et décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré dont on chasse l'excès par un courant d'air; la solution qui contient l'acide est alors agitée pendant quelque temps avec un excès de $P^2O^7Pb^2$, puis concentrée par congélation fractionnée s'il y a lieu.

L'acide est dosé soit à l'état de $P^2O^7Mg^2$, après avoir été transformé en acide orthophosphorique par l'eau régale à chaud, soit volumétriquement par la potasse en présence de méthylorange. Le virage à la phtaléine est mauvais, il ne peut être utilisé. Il ne se produit pas pour 4^{mol} de potasse ou de soude, comme on l'a souvent répété : il commence sensiblement à $3^{mol},5$ et est terminé bien avant 4^{mol} , de telle sorte que les pyrophosphates neutres sont franchement alcalins à la phtaléine. Pour chaque série de mesures une préparation nouvelle de l'acide était faite. Les solutions, toujours conservées dans la glace pour éviter leur transformation en acide ortho, n'ont jamais présenté de variations sensibles dans leurs propriétés physiques entre le début et la fin des mesures.

Nous avons déterminé la variation du point de congé-

(1) SALZER, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XII, p. 1445.

(2) GIRAN, *Thèse*, Paris, 1903, p. 46.

lation dans la neutralisation d'une solution d'acide pyrophosphorique renfermant $P^2O^7H^4$ dans 4^l, par une solution de potasse, contenant 1^{mol} dans 2^l. Il n'était pas possible d'opérer avec des solutions notablement plus concentrées sans obtenir des précipitations de sels à la température de congélation.

$P^2O^7H^4$ (1^{mol} dans 4^l) et KOH (1^{mol} dans 2^l).

Volumes		
d'acide.	de base.	Abaissements.
100	0	0,880
90	10	0,804
80	20	0,736
70	30	0,671
66,6	33,3	0,652
64	36	0,638
60	40	0,620
55	45	0,601
50	50	0,587
47	53	0,575
44	56	0,567
40	60	0,561
37,5	62,5	0,550
36	64	0,540
33,3	66,6	0,528
32	68	0,560
30	70	0,611
25	75	0,784
15	85	1,160
0	100	1,763

Le minimum d'abaissement se produit pour la solution formée par 2^l d'acide pour 1^{vol} de base (fig. 17), solution dont la composition correspond donc à $P^2O^7K^4$. La cryoscopie se conduit encore ici comme un indicateur de la dernière acidité, acidité qui n'est pas indiquée par les réactifs colorés.

Si l'on opère la neutralisation par de l'ammoniaque

(1^{mol} dans 2^l) on constate que le minimum se produit encore pour le sel neutre (courbe non figurée). Dans le cas de l'acide phosphorique et de l'ammoniaque, nous avons,

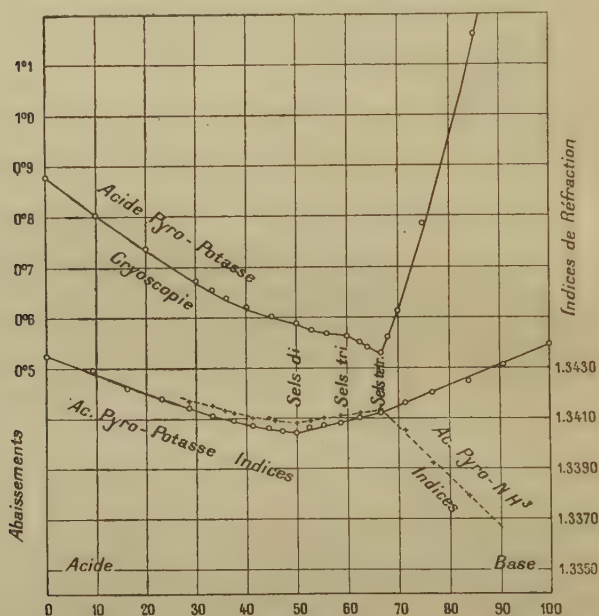
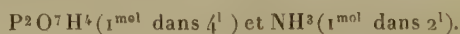


Fig. 17.

au contraire, constaté que le minimum avait lieu pour le sel diammonique. Ceci correspond à des différences de force des dernières acidités.



Volumes		Abaissments.
d'acide.	de base.	
50	50	0,575
55	45	0,545
60	40	0,521
63	37	0,501
66,6	33,3	0,479
68	32	0,493
70	30	0,516

Lorsqu'on neutralise une solution d'acide pyrophosphorique (1^{mol} dans 2^{l}) par de la potasse (1^{mol} au litre), l'indice de réfraction des solutions passe par un minimum pour volumes égaux d'acide et de base, c'est-à-dire pour la composition correspondant à $\text{P}^2\text{O}^7\text{K}^2\text{H}^2$.

$\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^4$ (1^{mol} dans 2^{l}) et KOH (1^{mol} au litre); $t = 15^\circ$.

Volumes		Indices.
d'acide.	de bases.	
100,0	0,0	1,3435
90,9	9,1	1,3429
83,8	16,2	1,3422
76,9	23,1	1,3418
71,4	28,6	1,3414
66,6	33,3	1,3411
62,5	37,5	1,3409
58,8	41,2	1,3407
55,5	44,5	1,3406
52,6	47,4	1,3405
50,0	50,0	1,3404
47,4	52,6	1,3406
44,5	55,5	1,3407
41,2	58,8	1,3408
37,5	62,5	1,3410
33,3	66,6	1,3412
28,6	71,4	1,3416
23,1	76,9	1,3420
16,2	83,8	1,3425
9,1	90,9	1,3431
0,0	100,0	1,3439

Entre $\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^4$ et $\text{P}^2\text{O}^7\text{K}^2\text{H}^2$ la variation de l'indice n'est pas linéaire (*fig. 17*); les points représentatifs se placent tout aussi bien sur une même courbe que sur deux droites se coupant au point correspondant à $\text{P}^2\text{O}^7\text{KH}^3$. Nous ne pouvons donc rien dire quant à l'existence de ce sel en solution. Entre $\text{P}^2\text{O}^7\text{K}^2\text{H}^2$ et KOH la variation n'est pas non plus linéaire, une brisure paraît bien correspondre à $\text{P}^2\text{O}^7\text{K}^4$.

Si l'on remplace la potasse par de l'ammoniaque de même titre, les résultats deviennent beaucoup plus nets; le sel di correspond encore à un minimum et le sel neutre est caractérisé par une brisure très nette.

$\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^4$ (1^mol dans 2^l) et NH^3 (1^mol au litre); $t = 15^\circ$.

Volumes		Indices.
d'acide.	de base.	
71,4	28,6	1,3417
66,6	33,3	1,3415
64,3	35,7	1,3413
62,5	37,5	1,3412
58,8	41,2	1,3410
55,5	44,5	1,3410
54,5	45,5	1,3409
50,0	50,0	1,3408
47,4	52,6	1,3409
44,5	55,5	1,3410
41,2	58,8	1,3411
37,5	62,5	1,3412
33,3	66,6	1,3413
28,6	71,4	1,3405
23,1	76,9	1,3392
16,2	83,8	1,3379

En examinant l'ensemble des courbes (*fig. 17*) (cryoscopie et indice), nous voyons que les sels di et tétra sont très bien caractérisés. Le sel tri correspond à une brisure légère, mais certaine, de la courbe cryoscopique de neutralisation par la potasse; il paraît donc bien exister en solution. Rappelons que le sel trisodique est précipitable par l'alcool de sa solution aqueuse ⁽¹⁾. Quant au sel monopotassique, rien dans nos mesures ne permet de conclure à son existence en solution. L'examen des nombres obtenus pour le monosodique par Abbott et Bray ⁽²⁾ montre qu'il présente un accroissement anormal de la conductibilité avec

⁽¹⁾ GIRAN, *Thèse*, Paris, 1903, p. 51.

⁽²⁾ ABBOTT et BRAY, *Journ. amer. chem. Soc.*, t. XXXI, 1909, p. 729.

la dilution, accroissement qui s'expliquerait comme pour les bisulfates par la présence de l'acide libre; ce sel ne conservant pas son individualité en solution, on comprend que sa préparation n'a pu être réalisée qu'en évitant soigneusement la présence de l'eau ⁽¹⁾, et que la précipitation par l'alcool donne toujours le sel di.

Formule et basicité. — L'analyse de l'acide pyrophosphorique (isolé par Giran) et des pyrophosphates indique la formule $(P^2O^7H^4)^n$. Un certain nombre d'éthers pyrophosphoriques ont été préparés par Cavalier ⁽²⁾. Ces corps sont solubles dans le benzène; la cryoscopie dans ce solvant montre que leurs poids moléculaires correspondent à $P^2O^7R^4$. [La tonométrie ⁽³⁾ a confirmé ces faits.]

Il y a là, sinon une preuve absolue, au moins un argument très fort en faveur de la formule $P^2O^7H^4$ pour l'acide lui-même. Cette formule suffit à rendre compte de tous les faits connus. Les conductibilités des pyrophosphates de soude ont été déterminées par Abbott et Bray ⁽⁴⁾. En interpolant les résultats de ces auteurs, nous avons obtenu les valeurs de μ qui sont portées dans le Tableau suivant :

v.	$\frac{1}{4} P^2O^7Na^4.$			$\frac{1}{3} P^2O^7HNa^3.$			$\frac{1}{2} P^2O^7H^2Na^2.$			$P^2O^7NaH^3.$		
	$\mu.$	$10^2 \frac{\Delta l}{l}.$		$\mu.$	$10^2 \frac{\Delta l}{l}.$		$\mu.$	$10^2 \frac{\Delta l}{l}.$		$\mu.$	$10^2 \frac{\Delta l}{l}.$	
32.	67,2			73			68,5			205		
		13,1			8,2			6,57			19	
64.	76,0			79			73			244		
		10,5			7,6			5,48			15,1	
128.	84,0			85			77			281		
		10,9			2,9			4,55				
256.	93,2			87,5			80,5					

Mesures à 18°. L'unité de résistance est l'ohm international.

⁽¹⁾ GIRAN, *loc. cit.*

⁽²⁾ CAVALIER, *Comptes rendus*, t. CXLII, 1906, p. 885.

⁽³⁾ ROSENHEIM, STADLER, JACOBSON, *D. ch. G.*, t. XXXIX, 1906, p. 2837.

⁽⁴⁾ ABBOTT et BRAY, *loc. cit.*

L'examen des valeurs calculées, pour le coefficient d'accroissement de conductibilité $10^2 \frac{\Delta l}{l}$ entre $\nu = 32$ et $\nu = 64$, montre aisément, d'après la règle de Walden, que les sels tétra, tri, disodiques répondent aux formules $P^2O^7Na^4$, $P^2O^7Na^3H$, $P^2O^7Na^2H^2$, c'est-à-dire qu'ils dérivent de $P^2O^7H^4$.

Quant au sel mono, on serait conduit à lui assigner la formule $(P^2O^7HNa^3)^6$, mais nous avons vu que ce sel ne conserve pas son individualité en solution; par suite, il n'est pas légitime de lui appliquer la règle de Walden.

La basicité de l'acide pyrophosphorique a été discutée par Giran. L'acide est-il bibasique ou tétrabasique? S'il est tétrabasique il doit exister, selon Giran, quatre types de pyrophosphates. Il réussit effectivement à les préparer.

Les faits précédents s'accordent bien avec la formule $P^2O^7H^4$, l'existence des sels $P^2O^7M^4$ montre que tout l'hydrogène est de l'hydrogène acide. L'acide est donc tétrabasique, puisque nous appelons basicité le nombre d'atomes d'hydrogène remplaçables par un métal.

On ne peut discuter la basicité, comme l'a fait Giran, qu'en définissant un acide tétrabasique comme un acide dont l'hydrogène peut être remplacé par quart par un métal. Nous avons déjà critiqué cette définition.

Avant de quitter l'acide pyro, il nous faut indiquer le curieux phénomène suivant observé par Giran ⁽¹⁾. L'acide pyro solide ou liquide est soluble dans l'acide acétique; en le cryoscopant dans ce solvant, il observe que le poids moléculaire varie avec le temps et, par extrapolation, il trouve qu'au temps zéro il est voisin de 534, la formule de l'acide à l'état solide ou liquide serait donc $(P^2O^7H^4)^3$.

Remarquons que le poids moléculaire diminue quand le

(1) GIRAN, *Comptes rendus*, t. CXLVI, 1908, p. 1393.

temps croît et qu'il tend vers une limite. Cette limite, comprise entre $(P^2 O^7 H^4)^2 = 356$ et $P^2 O^7 H^4 = 178$, est variable avec la dilution et se rapproche de 178 à mesure que la concentration diminue. L'acide polymérisé à l'état solide et liquide se dépolymérise donc peu à peu. Cette dépolymérisation terminée, les solutions acétiques renferment sans aucun doute (d'après les mesures de Giran), au moins partiellement des molécules simples $P^2 O^7 H^4$.

Remarque. — Pour l'acide orthophosphorique, Giran a également observé une variation du poids moléculaire avec le temps, mais elle est incomparablement plus faible que pour l'acide pyro. Il croit néanmoins pouvoir conclure que l'acide ortho solide ou liquide a la formule $(PO^4 H^3)^2$. (Si l'on détermine le poids moléculaire à l'origine des solutions vieilles, on trouve un nombre voisin de 98, poids moléculaire correspondant à $PO^4 H^3$.)

Remarquons enfin que Raoult ⁽¹⁾ a trouvé, pour l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique dissous dans l'acide acétique, des poids moléculaires correspondant à $(SO^4 H^2)^2$ et $(HCl)^2$. Nous nous proposons d'étudier prochainement s'il y a encore dans ce cas dépolymérisation avec le temps, ou si ces acides existent à l'état stable, sous forme de molécules doubles dans ce solvant. Dans ce dernier cas, le phénomène serait comparable à celui de l'acide acétique dissous dans le benzène et l'on ne pourrait conclure, par exemple, que la formule de l'acide sulfurique à l'état solide est au moins $(SO^4 H^2)^2$. En effet, dissolvons de l'acide acétique dans l'eau (il est alors sous forme de molécules simples), puis agitons avec du benzène; l'étude du coefficient de partage ⁽²⁾ montre que l'acide acétique est

⁽¹⁾ RAOULT, *Cryoscopie* (Coll. *Scientia*, p. 97).

⁽²⁾ Expériences de Nernst citées par Henri (*Chimie physique*, p. 263).

alors dans l'eau sous forme de molécules simples, et dans le benzène sous forme de molécules doubles. La polymérisation ne provient donc pas dans ce cas du corps solide (l'acide acétique) : elle tient uniquement au solvant (le benzène).

CHAPITRE V.

Acide hypophosphorique.

En 1877, Salzer ⁽¹⁾ montra que le liquide sirupeux qui se forme quand on abandonne des baguettes de phosphore à l'air humide n'était pas uniquement constitué, comme on le croyait, d'acide phosphorique et d'acide phosphoreux; il renfermait en outre un nouvel acide oxygéné du phosphore : l'acide hypophosphorique.

Joly indiqua ⁽²⁾ le procédé classique de préparation qui consiste à disposer, dans de petits flacons, des bâtons de phosphore en croix, immergés jusqu'au-dessus du point de croisement. Bansa ⁽³⁾ dispose verticalement une série de bâtons de phosphore ne se touchant pas et plongés en partie dans l'eau; il les élève à mesure qu'ils s'usent. Ces modes opératoires, sans présenter d'exceptionnelles difficultés, sont d'une manipulation laborieuse et surtout peu rapide. L'oxydation porte, en effet, principalement sur les parties du phosphore situées au voisinage de l'eau, donc sur une surface faible.

Nous avons indiqué, en collaboration avec M. Cavalier ⁽⁴⁾ un procédé dans lequel on active la préparation en augmentant la surface de contact avec l'eau.

(1) SALZER, *Liebig's Ann.*, t. CLXXXVII, p. 322.

(2) JOLY, *Comptes rendus*, t. CI, 1885, p. 101.

(3) BANSO, *Zeit. f. anorg. Ch.*, t. VI, 1894, p. 132.

(4) CAVALIER et CORNEC, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. V, 1909, p. 1058.

Dans une cuvette photographique, des baguettes de verre sont disposées horizontalement; leur stabilité se trouve assurée par le damier formant le fond de la cuvette. Sur ce premier rang et transversalement, nous disposons une série alternée de bâtons de phosphore (tels que ceux livrés par le commerce) et de baguettes de verre; celles-ci ayant pour but d'empêcher le contact, donc l'inflammation. L'eau est versée dans la cuvette de façon à couvrir à moitié les bâtons de phosphore.

Pour modérer l'arrivée de l'air et maintenir les vapeurs d'anhydrides au contact de l'eau, la cuvette est recouverte d'une plaque de verre avec un cadre d'ouate comme intermédiaire, l'air pénètre lentement en filtrant à travers l'ouate.

Dans ces conditions, l'oxydation est particulièrement active, surtout au début; si la température s'élève au point de faire craindre la fusion du phosphore, on peut placer un bloc de glace sur la plaque de verre.

La liqueur acide est neutralisée, comme dans les autres procédés, par du carbonate de sodium ou mieux de la soude en présence de méthylorange. Peu soluble, le sel acide de sodium se dépose. En remplaçant dans la préparation l'eau par une solution d'acétate de sodium, on obtient directement la cristallisation du sel acide dans la cuvette.

Ce sel cristallise fort bien; il est très facile à reconnaître, les tables monocliniques se présentent presque toujours maclées.

L'opération est plus simple et surtout beaucoup plus rapide que par les autres procédés. C'est ce qui ressort de la comparaison des résultats suivants qui se rapportent: la série I à la méthode Bansa, la série II à des expériences faites dans une cuvette photographique. Dans les deux cas, on a opéré avec des bâtons de phosphore de mêmes dimensions; l'oxydation était poussée jusqu'à disparition

presque complète; les deux séries ont donc été conduites dans des conditions comparables.

SÉRIE I.				
Numéros.	P. oxydé.	Hypophosphate acide recueilli.	Rendement (proportion de phosphore transformé en hypophosphate).	Durée.
			pour 100	
1.....	36 ⁸	9,83	5,3	10 jours.
2.....	70	30,47	7,7	13
3.....	77	42,30	10,7	19
4.....	65	27,60	8,3	20
5.....	70	35,40	9,98	24

SÉRIE II.				
6.....	54	23	8,3	7
7.....	68	31,5	9	5
8.....	115	47	8	4 $\frac{1}{2}$
9.....	66	43	12,8	4 $\frac{1}{2}$

Avec une seule cuvette 13 × 18, en 5 à 6 jours, il est donc facile d'obtenir de 30^g à 50^g environ d'hypophosphate de sodium cristallisé.

Le rendement est assez variable avec la température et la pression. Il semble augmenter quand la température ou la pression diminue; cela résulte de quelques essais tentés en mettant les cuvettes sous une cloche où l'on maintient une pression réduite (1).

Pour transformer l'hypophosphate de sodium ainsi obtenu en acide libre, on indique habituellement de faire le sel de Ba et de le décomposer par $\text{SO}^4 \text{H}^2$. Nous avons trouvé beaucoup plus simple de transformer en sel de Pb (le sel obtenu par double décomposition est toujours le

(1) Au cours de ces expériences, nous avons constaté des phénomènes d'inflammation spontanée et d'oxydation lumineuse des vapeurs d'anhydrides lors de la rentrée de l'air (phénomènes déjà signalés par Jungfleisch, *Compte rendu*, CXLV, p 325, 1907).

sel neutre) et de décomposer celui-ci par $H^2 S$. L'excès est chassé par un courant d'air.

Cet emploi du sel de Pb a l'avantage de ne nécessiter aucun dosage.

FORMULE DE L'ACIDE HYPOPHOSPHORIQUE.

Historique. — Salzer donna d'abord à l'acide la formule $PO^3 H^2$; ayant préparé quatre sels de sodium, il l'écrivit, plus tard, $P^2 O^6 H^4$.

Les auteurs qui s'occupèrent ensuite de l'acide hypophosphorique et de ses sels se servirent, les uns de la formule simple, les autres de la formule double, sans indiquer les raisons ayant déterminé leur choix. Les ouvrages classiques adoptèrent, depuis Joly, la formule $P^2 O^6 H^4$. En août 1906, Rosenheim, Stadler, Jacobsohn ⁽¹⁾ adoptèrent la formule simple $PO^3 H^2$, comme résultant de leurs études sur les éthers et sur la conductibilité des sels.

A peu près à la même époque, Parravano et Marini ⁽²⁾, étudiant la conductibilité de l'acide, de ses sels et des complexes formés par l'acide hypophosphorique avec l'acide molybdique et l'acide tungstique, arrivèrent à une conclusion exactement opposée : adoption de la forme double $P^2 O^6 H^4$.

Rosenheim et Max Pritze ⁽³⁾ (septembre 1908) poursuivirent l'étude des éthers et maintinrent leurs conclusions. Nous occupant à cette époque de l'acide hypophosphorique nous avons cru intéressant d'effectuer l'étude cryoscopique de cet acide, ce qui nous a conduit à adopter la formule $P^2 O^6 H^4$ ⁽⁴⁾.

⁽¹⁾ A. ROSENHEIM, STADLER, JACOBSON, *D. ch. G.*, t. XXXIX, 1906, p. 2837.

⁽²⁾ *Atti. r. Accad. Lincei*, 2^e sem. 1906, p. 203 et 305.

⁽³⁾ A. ROSENHEIM et MAX PRITZE, *D. ch. G.*, t. XLI, 1908, p. 2708.

⁽⁴⁾ CORNEC, *Comptes rendus*, 10 janvier 1910.

Rosenheim et Pinsker ⁽¹⁾ ont repris nos expériences cryoscopiques et les ont confirmées; ils reconnaissent qu'elles ne permettent pas de supposer l'existence, dans les solutions aqueuses, de la molécule simple PO^3H^2 . Mais, étudiant la conductibilité de l'acide, ils pensent qu'elle ne peut s'expliquer que par la formule simple, et que les résultats de la cryoscopie sont dus, par suite, à la formation, en solutions plus concentrées, de complexes $(\text{PO}^3\text{H}^2)^x$.

L'examen critique des faits qui peuvent être invoqués en faveur de l'une ou de l'autre formule, et l'exposé de nos mesures, sera notre réponse au travail de Rosenheim et Pinsker.

I. Salzer ⁽²⁾ ayant d'abord préparé deux sels de sodium, les écrivit PO^3HNa et PO^3Na^2 , donnant ainsi à l'acide la formule PO^3H^2 . Préparant ensuite deux autres sels, il doubla la formule; l'acide devenait $\text{P}^2\text{O}^6\text{H}^4$ et les sels $\text{P}^2\text{O}^6\text{NaH}^3$ — $\text{P}^2\text{O}^6\text{Na}^2\text{H}^2$ — $\text{P}^2\text{O}^6\text{Na}^3\text{H}$ — $\text{P}^2\text{O}^6\text{Na}^4$. Obtenant enfin un cinquième sel de sodium et un cinquième sel de potassium, il eût dû doubler encore la formule; il ne le fit pas : ces deux derniers sels étaient donc considérés par lui comme des composés d'addition : $\text{P}^2\text{O}^6\text{KH}^3$, $\text{P}^2\text{O}^6\text{K}^2\text{H}^2$ et $\text{P}^2\text{O}^6\text{Na}^2\text{H}^2$, $\text{P}^2\text{O}^6\text{Na}^3\text{H}$. Nous avons déjà dit que le nombre des sels ne permettait pas de fixer la formule d'un acide ⁽³⁾.

II. La formule double $\text{P}^2\text{O}^6\text{H}^4$ peut se développer de plusieurs manières en considérant les 2^{at} de phosphore comme tri ou pentavalents. La formule simple conduit au contraire à considérer le phosphore comme tétravalent.

⁽¹⁾ A. ROSENHEIM et PINSKER, *D. h. G.*, t. XLIII, juin 1910.

⁽²⁾ SALZER, *Ann. der Chem. Lieb.*, t. CLXXXVII, 1877, p. 322; t. CCXI, 1882, p. 1; t. CCXXXII, 1886, p. 114 et 271.

⁽³⁾ Voir p. 63.

Ce fait serait, croyons-nous, unique, mais il n'est pas fait pour surprendre, quand on songe à l'élasticité qu'on est forcé de prêter à la théorie des valences pour la maintenir en Chimie inorganique.

III. La décomposition de l'acide hypophosphorique par la chaleur en acide phosphoreux et phosphorique (Salzer, Joly) s'accorde particulièrement bien avec une formule double, mais cette réaction est très vraisemblablement plus complexe.

La non-obtention d'acide hypophosphorique par fusion des acides phosphoreux et phosphorique (Rosenheim, Stadler, Jacobsohn) ne nous semble pas devoir être retenue en faveur de la formule simple. Il est possible que la condensation se produise dans d'autres conditions. L'acide peut, d'ailleurs, n'être un anhydride mixte phosphoreux-phosphorique, qu'au point de vue formulaire.

IV. *Indicateurs colorés.* — Quand on neutralise l'acide par de la potasse, le virage au méthylorange se produit lorsqu'on a ajouté 1^{at} de potassium pour 1^{at} de phosphore; le virage à la phtaléine n'est pas brusque : il commence assez nettement pour 1^{at},5 de potassium par atome de phosphore. Il semble donc bien indiquer l'existence de 4^{at} d'hydrogène et, par suite, la formule double pour l'acide. L'argument est cependant de bien faible valeur, puisque, dans le cas de l'acide phosphorique tribasique, le tournesol vire à peu près pour 1^{at},5 de potassium. On a indiqué dans le cas de l'acide hypo que le virage à la phtaléine se terminait pour 2^{at} de K par atome de P; il est absolument impossible de saisir ce terme.

V. D'après Bruni ⁽¹⁾, la formule $P^2O^6H^4$ se trouverait

(1) BRUNI, *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXIX, 1909, p. 69.

démontrée par l'isomorphisme du pyrophosphate et de l'hypophosphate de soude, établi par Dufet.

Nous croyons que la question est tout autre. Dufet (1) a simplement montré que les formes cristallines de l'hypophosphate et du pyrophosphate étaient voisines. Il est possible, mais cela n'a pas été étudié à notre connaissance, qu'ils cristallisent ensemble. On sait que l'existence de ces deux conditions : quasi-identité des formes cristallines et syncristallisation, n'entraîne pas nécessairement l'analogie des formules chimiques (2). Ici précisément, cette condition ne peut être réalisée, la formule de l'hypophosphate, qu'elle soit $P^2O^6Na^4 + 10H^2O$ ou $PO^3Na^2 + 5H^2O$, n'est pas analogue à celle du pyrophosphate $P^2O^7Na^4 + 10H^2O$.

VI. Parravano et Marini ont étudié les conductibilités des solutions obtenues en dissolvant l'anhydride molybdique dans l'hypophosphate neutre de soude, ou bien le molybdate de soude dans l'acide hypophosphorique. Il se forme des sels complexes du type $P^2O^6MoO^3Na^4$. L'existence de ces sels prouverait que l'acide hypophosphorique répond à la formule $P^2O^6H^4$.

Nous avons dit que cette déduction ne nous semblait ni rigoureuse ni obligatoire (3). Parravano s'est élevé contre notre appréciation dans un échange de lettres que nous avons eu au sujet de l'acide hypophosphorique. Sans vouloir trancher la question, j'indiquerai en quoi nos interprétations diffèrent.

L'existence des sels $P^2O^6Na^4.MoO^3$, $P^2O^6Na^4.2MoO^3$, $P^2O^6Na^4.3MoO^3$, $P^2O^6Na^4.4MoO^3$, et de leurs anions tétravalents, $P^2O^6.MoO^3$, $P^2O^6.2MoO^3$, $P^2O^6.3MoO^3$,

(1) DUFET, *Comptes rendus*, t. CII, 1886, p. 1327.

(2) Voir en particulier WALLERANT, *Cristallographie*, p. 329 et suiv.

(3) CORNEC, *Bul. Soc. chim.*, 4^e série, t. V, 1909, p. 1083.

$P^2O^6.4MoO^3$, semble bien hors de doute. Suivant nous, l'existence de ces anions complexes ne permet pas de conclure à l'existence de l'anion P^2O^6 , puisque nous n'avons aucune indication sur la liaison des atomes dans ces complexes; s'il est étrange, il n'est néanmoins pas impossible que ces anions complexes tétravalents résultent de l'union de $2PO^3$, par l'intermédiaire d'un nombre variable de MoO^3 . Dans ce cas, les sels complexes pourraient répondre à une formule en P^2 sans entraîner la nécessité de la formule en P^2 pour les sels simples.

Suivant Parravano, puisque $2PO^3$ s'unissent toujours à la quantité d'acide molybdique contenue dans la molécule, c'est qu'ils sont toujours unis et constituent effectivement un seul P^2O^6 .

VII. La conductibilité électrique de l'acide libre a été déterminée à différentes dilutions par Parravano et Marini, puis par Rosenheim et Pinsker. Selon ces derniers auteurs, les valeurs obtenues sont celles qui conviennent à un acide de formule PO^3H^2 qui n'a, comme les acides phosphorique, phosphoreux, hypophosphoreux, qu'un hydrogène acide au méthylorange. C'est, en effet, ce qui ressort du Tableau suivant que nous leur empruntons :

	v.	16.	32.	64.	128.	256.	512.	1024.
Phosphorique	μ	124	156	195	240	279	317	341
Phosphoreux	μ	222	257	292	318	337	351	358
Hypophosphorique.	μ	184	199	222	246	275	304	370
Hypophosphoreux.	μ	245	281	312	335	352	361	367

(L'unité de résistance est l'ohm international).

Si l'on exprime au contraire les résultats dans l'hypothèse où l'acide correspond à la formule $P^2O^6H^4$, on obtient des valeurs qui, suivant Rosenheim et Pinsker, seraient beaucoup trop élevées pour être en accord avec les propriétés de l'acide hypophosphorique. Ce n'est pas

notre opinion. Il suffit d'examiner le Tableau ci-dessous pour voir qu'il y a analogie certaine entre les valeurs relatives à $P^2O^6H^1$ et celles relatives à l'acide pyrophosphorique, acide tétrabasique dont la formule est certaine, dont les propriétés sont très voisines de celles de l'acide hypophosphorique, qui n'a comme lui que deux hydrogènes acides au méthylorange.

	ν .	32.	64.	128.	256.	512.	1024.
Hypophosphorique.	μ à 25°	368	398	444	492	550	608
Pyrophosphorique.	μ à 18°	372	421	472	523	574	616

(L'unité de résistance est l'ohm international).

(Les nombres relatifs à l'acide hypo sont ceux de Rosenheim et Pinsker, ceux de l'acide pyro ont été obtenus par intrapolation des résultats d'Abbott et Bray ⁽¹⁾).

Nous voyons, en définitive, que la conductibilité de l'acide ne permet pas de trancher la question de la formule : suivant qu'on exprime les résultats avec la formule simple ou avec la formule double, on rapproche l'acide hypophosphorique des acides phosphorique et phosphoreux, ou de l'acide pyrophosphorique.

VIII. La conductibilité des sels a été étudiée par Rosenheim, Stadler, Jacobson, d'une part; par Parravano et Marini, d'autre part. Leurs conclusions sont contradictoires : pour les premiers, les sels dérivent de la formule simple; pour les seconds, ils dérivent de la formule double. Il n'y a, toutefois, là qu'une différence d'interprétation, et les résultats expérimentaux sont concordants; il suffit, pour s'en convaincre, de les exprimer tous avec la même formule et de les rapporter aux mêmes concentrations. La série la plus complète de mesures est due à Parravano

(1) ABBOTT et BRAY, *Journ. Chem. Soc.*, t. XXXI, 1909, p. 729.

et Marini ⁽¹⁾, elle est reproduite dans le Tableau ci-dessous.
(L'unité de résistance est l'ohm international.)

ν .	$\frac{1}{2} \text{P}^2\text{O}^6\text{Na}^2\text{H}^2$ ou PO^3NaH .		$\frac{1}{3} \text{P}^2\text{O}^6\text{Na}^3\text{H}$.		$\frac{1}{3} \text{P}^2\text{O}^6\text{K}^3\text{H}$.		$\frac{1}{4} \text{P}^2\text{O}^6\text{Na}^4$ ou $\frac{1}{2} \text{PO}^3\text{Na}^2$.		$\frac{1}{4} \text{P}^2\text{O}^6\text{K}^4$ ou $\frac{1}{2} \text{PO}^3\text{K}^2$.	
	μ .	$10^2 \frac{\Delta l}{l}$.	μ .	$10^2 \frac{\Delta l}{l}$.	μ .	$10^2 \frac{\Delta l}{l}$.	μ .	$10^2 \frac{\Delta l}{l}$.	μ .	$10^2 \frac{\Delta l}{l}$.
32.	81,2		83,0		103,7		86,3		106,3	
		7,8		8,7		8,1		13,3		10,0
64.	87,6		90,0		112,2		97,8		117,0	
		7,4		6,4		6,4		11,9		6,4
128.	94,1		96,1		119,4		109,5		125,0	
		7,3		4,9		4,5		6,8		5,0
256.	101,0		100,8		124,8		117,0		131,2	
		4,5		4,0		3,1		4,5		4,1
512.	105,6		104,9		128,7		123,3		136,4	
		5,0		2,9		1,0		0,6		2,8
1024.	110,9		108,1		130,1		124,1		139,9	
	$\Delta = 29,7$		$\Delta = 25,1$		$\Delta = 26,4$		$\Delta = 37,8$		$\Delta = 33,6$	

Les valeurs de l'accroissement de conductibilité entre $\nu = 32$ et $\nu = 64$ ne sont, d'après la règle de Walden compatibles qu'avec les formules $\text{P}^2\text{O}^6\text{Na}^2\text{H}^2$, P^2O^6 , Na^3H , $\text{P}^2\text{O}^6\text{K}^3\text{H}$, $\text{P}^2\text{O}^6\text{Na}^4$, $\text{P}^2\text{O}^6\text{K}^4$.

La conclusion de Parravano et Marini est parfaitement logique. Si Rosenheim, Stadler, Jacobsohn arrivent à une conclusion opposée, cela tient à ce qu'ils prennent, pour conductibilité équivalente de PO^3NaH , la moitié de la conductibilité moléculaire, tandis que les conductibilités

(1) PARRAVANO et MARINI. *Gazz. chim. ital.*, t. XXXVII, 2^e Partie p. 268. Sur la foi d'une analyse inexacte, nous avons considéré la Note de Parravano et Marini dans la *Gazzetta* comme une réimpression de celle des *Atti*. Elle contient quelques rectifications de nombre et l'on y trouve exposée la comparaison entre la conductibilité de $\text{P}^2\text{O}^6\text{Na}^4$ et de $\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4$, comparaison que nous croyions avoir été le premier à faire (CORNEC, *Bull. Soc. chim.*, t. V, 1909, p. 1083).

moléculaire et équivalente de ce sel sont égales, d'après la définition de Walden.

Les valeurs de $10^2 \frac{\Delta t}{T}$ de $\nu = 32$ à $\nu = 64$ (valeurs qui sont indépendantes de la formule) des hypophosphates de soude et des pyrophosphates de soude sont voisines. Cette analogie nous apparaît, indépendamment de la formule de Walden, comme toute naturelle, si l'on fait dériver les hypophosphates de $P^2O^6H^4$, acide tétrabasiqne comme $P^2O^7H^4$.

IX. *Cryoscopie de l'acide.* — Nous avons effectué des déterminations cryoscopiques sur les solutions aqueuses de l'acide hypophosphorique. L'acide a été dosé à l'état de pyrophosphate de magnésie après oxydation par l'acide azotique à l'ébullition, et volumétriquement par la soude en présence de méthylorange. Dans le Tableau suivant, Δ est l'abaissement du point de congélation observé, T_a le nombre d'atomes de phosphore au litre; le titre moléculaire T_m et l'abaissement moléculaire Δ_m ont été calculés dans les deux hypothèses : formule simple et formule double.

T_a	Δ	Formules			
		double $P^2O^6H^4$		simple PO^3H^2	
		T_m	Δ_m	T_m	Δ_m
1,224	⁰ 1,947	0,612	31,8	1,224	15,9
0,918	1,464	0,459	31,9	0,918	15,9
0,734	1,179	0,367	32,1	0,734	16,0
0,612	0,999	0,306	32,6	0,612	16,3
0,459	0,764	0,229	33,4	0,459	16,7
0,367	0,627	0,183	34,3	0,367	17,1
0,306	0,537	0,153	35,1	0,306	17,5
0,266	0,471	0,131	35,9	0,262	17,9
0,174	0,321	0,087	36,8	0,174	18,4
0,130	0,247	0,065	38,0	0,130	19,0
0,104	0,204	0,052	39,2	0,104	19,6
0,087	0,174	0,043	40,0	0,087	20,0

L'acide est certainement dissocié; nous le savons par l'étude des chaleurs de neutralisation, de la conductibilité électrique et l'action des réactifs colorés. Sans faire aucune hypothèse sur le schéma ou sur le degré de dissociation, nous pouvons affirmer que l'abaissement moléculaire doit être notablement supérieur à l'abaissement des non-électrolytes, c'est-à-dire à 18,5.

Or, on constate qu'avec la formule simple, l'abaissement moléculaire serait inférieur à 18,5 aux concentrations moyennes, pour devenir peu supérieur aux plus faibles concentrations étudiées. Nous voyons là un argument très fort en faveur de la formule double.

Exprimés à l'aide de la formule double, $P^2O^6H^4$, les abaisséments moléculaires sont voisins de ceux présentés par l'acide pyrophosphorique $P^2O^7H^4$.

Acide pyrophosphorique $P^2O^7H^4$.

T_m .	Δ .	Δ_m .
0,285	0,993	34,8
0,250	0,880	35,2
0,192	0,696	36,2
0,144	0,534	37,0
0,096	0,366	38,1

Les deux acides sont donc analogues vis-à-vis de la cryoscopie et de la conductibilité.

La reprise de nos mesures par Rosenheim et Pinsker a conduit à une confirmation de nos résultats. Le Tableau ci-dessous indique les nombres publiés par ces auteurs pour trois solutions plus étendues que celles que nous avons étudiées.

		Formules			
		double $P^2O^6H^4$.		simple PO^3H^2 .	
T_a .	Δ .	T_m .	Δ_m .	T_m .	Δ_m .
0,0632	0,121	0,0316	38,2	0,0632	19,1
0,0316	0,065	0,0158	41,2	0,0316	20,6
0,0156	0,035	0,0079	44,3	0,0156	22,2

X. *Cryoscopie des sels.* — Le Tableau suivant indique les abaissements obtenus pour les sels de potassium de l'acide hypo et de l'acide pyro. En prenant la formule double pour l'acide hypo, on voit que les abaissements moléculaires des sels correspondants des deux acides sont du même ordre (les concentrations ne sont pas égales).

Hypophosphates.				Pyrophosphates.			
	T_m .	Δ .	Δ_m .		T_m .	Δ .	Δ_m .
$P^2O^6H^3K$.	0,250	0,815	32,6	$P^2O^7H^3K..$	0,166	0,652	39,1
$P^2O^6H^2K^2$.	0,166	0,695	41,7	$P^2O^7H^2K^2$.	0,125	0,587	46,9
$P^2O^6HK^3$.	0,125	0,640	51,2	$P^2O^7HK^3..$	0,100	0,561	56,1
$P^2O^6K^4...$	0,100	0,588	58,8	$P^2O^7K^4...$	0,083	0,528	63,3

Si l'on se sert de la formule simple les deux hypophosphates, $P^2O^6H^2K^2$ et $P^2O^6K^4$ deviennent PO^3HK et PO^3K^2 , et leurs abaissements moléculaires se trouvent diminués de moitié.

	T_m .	Δ .	Δ_m .
$PO^3HK.....$	0,332	0,695	20,8
$PO^3K^2.....$	0,200	0,588	29,4

Ils seraient anormaux pour des sels renfermant respectivement 1^{at} et 2^{at} de potassium dans leur molécule.

XI. *Étude de la neutralisation.* — Nous avons suivi la variation du point de congélation lorsqu'on neutralise une solution d'acide hypophosphorique ($P^2O^6H^4$ dans 2^l) par de la potasse (KOH dans 2^l).

Pour 100 de base.	Pour 100 d'acide.	Abaissements.	Pour 100 de base.	Pour 100 d'acide.	Abaissements.
0	100	1,590	70	30	0,680
10	90	1,420	75	25	0,640
20	80	1,250	80	20	0,588
30	70	1,090	85	15	0,840
40	60	0,950	90	10	1,130
50	50	0,815	95	5	1,450
60	40	0,745	100	0	1,755
66,6	33,3	0,695			

L'abaissement passe par un minimum pour la solution formée par 4^{vol} de base pour 1^{vol} d'acide, c'est-à-dire pour celle dont la composition correspond à $P^2O^6K^4$ (fig. 18). Ici encore, la cryoscopie se comporte comme un

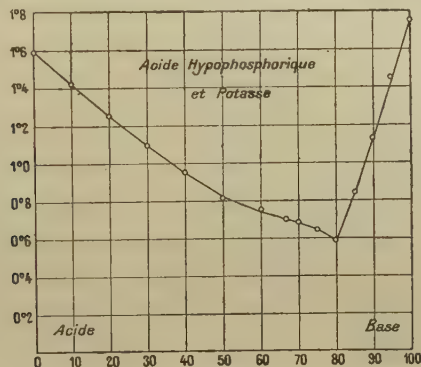


Fig. 18.

indicateur de la dernière acidité, acidité qui n'est point indiquée par les réactifs colorés.

Avec l'ammoniaque, on est forcé d'opérer avec des solutions beaucoup plus diluées, en raison de la faible solubilité des sels. Nous nous sommes assuré que le minimum correspondait encore au sel neutre.

Parravano et Marini ont effectué un travail analogue en suivant la neutralisation par la soude, à l'aide de la conductibilité électrique. Le sel $P^2O^6H^2Na^2$ se trouve très nettement caractérisé par un minimum, et le sel neutre correspond à une inflexion de la partie ascendante de la courbe comprise entre $P^2O^6H^2Na^2$ et $NaOH$.

Conclusion. — De l'étude que nous venons de faire il résulte que l'acide hypophosphorique répond, en solution aqueuse, à la formule double. La cryoscopie de l'acide ne laisse aucun doute à ce sujet, et, des autres faits que nous avons rappelés ou signalés, aucun n'est incompatible avec

cette formule. Par l'action des réactifs colorés, par la conductibilité de l'acide et des sels, par la cryoscopie de l'acide et des sels l'acide hypophosphorique se rapproche étroitement de l'acide pyrophosphorique tétrabasique $P^2O^7H^4$. Cette analogie nous apparaît comme toute naturelle, lorsque nous adoptons la formule $P^2O^6H^4$ qui fait de l'acide hypophosphorique un acide tétrabasique.

Éthers hypophosphoriques. — Les éthers hypophosphoriques ont été préparés et étudiés par Sanger ⁽¹⁾. Ces corps se décomposaient à la distillation en éthers phosphoreux et en éthers phosphoriques; il ne put, par suite, déterminer leurs poids moléculaires. Il leur donna néanmoins la formule $P^2O^6R^4$, qui avait l'avantage de rendre compte de l'existence des composés P^2O^6RHBa et P^2O^6RHCa qu'il obtint en maintenant les éthers neutres avec les carbonates correspondants, en présence d'eau.

Rosenheim, Stadler, Jacobsohn obtiennent l'hypophosphate de méthyle et trouvent, par tonométrie, dans C^2H^5I , C^2H^5Br , $CHCl^3$, que le poids moléculaire répond à $PO^3(CH^3)^2$. A la place de l'hypophosphate d'éthyle, ils obtinrent toujours du pyrophosphate d'éthyle.

Rosenheim et Max Pritze réussirent à préparer l'éther éthylique; la tonométrie dans C^2H^5I conduit à la formule $PO^3(C^2H^5)^2$. Rosenheim et Pinsker préparèrent l'hypophosphate de benzyle $PO^3(C^7H^5)^2$; ce corps se solidifiait en une masse cristalline dans un mélange de CO^2 et d'éther.

Si les déterminations de Rosenheim et de ses élèves sont exactes, les éthers hypophosphoriques répondraient à la formule simple PO^3R^2 , et l'on se trouverait en présence du curieux phénomène d'un acide de formule $P^2O^6H^4$ donnant des éthers dérivés de PO^3H^2 .

(1) SANGER, *Liebig's Annalen*, t. CCXXXII, 1886, p. 1.

Ce phénomène n'est pas impossible (1), mais il est regrettable que Rosenheim et ses élèves n'aient pas évaporé les solvants pour voir si l'on retombait sur les corps qu'on avait dissous. Dans le but d'éviter une décomposition possible des éthers aux températures d'ébullition des solvants, nous nous étions proposé de déterminer le poids moléculaire de ces éthers par cryoscopie. Nous avons effectué plusieurs préparations d'hypophosphate de méthyle sans parvenir à obtenir un corps offrant des constantes physiques invariables. Dans ces conditions, il nous est impossible d'apporter une conclusion. Nous nous contenterons de signaler, en nous réservant d'y revenir, que les différents échantillons que nous avons obtenus présentaient, par cryoscopie, dans le benzène, des poids moléculaires compris entre 220 et 236, c'est-à-dire se rapprochant de celui calculé pour la formule double $P^2O^6(CH^3)^4 = 218$.

CHAPITRE VI.

Acide métaphosphorique.

Nous avons effectué des mesures cryoscopiques sur les solutions d'acide métaphosphorique, pour essayer de reconnaître si cet acide répond à la formule la plus simple possible, PO^3H ou s'il est, au contraire, polymérisé, et, dans ce cas, quel est son degré de polymérisation.

Nous ne nous occuperons pas, dans le présent travail, des métaphosphates. Ces sels sont très nombreux, et leur histoire constitue un des Chapitres obscurs de la Chimie

(1) Nous n'en connaissons cependant pas d'exemple. Les éthers fluorhydriques ont bien, d'après leur densité de vapeurs (MESLANS, *Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, t. I, 1894, p. 346) une formule simple FR , mais c'est à tort, selon nous, qu'on donne à l'acide la formule $(HF)^2$.

minérale. Si, en effet, les divers auteurs ⁽¹⁾ qui se sont occupés de la question sont unanimes à les considérer comme dérivant d'acides métaphosphoriques inégalement condensés, ils ne sont plus d'accord quand il s'agit de préciser ces degrés de polymérisation.

Raoult dit ⁽²⁾ que « la dissolution d'acide phosphorique anhydre, faite à froid dans l'eau, présente pendant plus d'une heure, un abaissement moléculaire égal à 21,7. Si on la fait bouillir et qu'on ramène le liquide au volume primitif par une addition d'eau, on trouve que l'abaissement moléculaire est de 44,2, c'est-à-dire qu'il a doublé ».

L'abaissement de 44,2 indiqué par Raoult pour la solution transformée, c'est-à-dire pour une solution d'acide orthophosphorique, est, par suite d'une erreur, comme nous l'avons déjà dit, double de l'abaissement moléculaire réel.

L'abaissement doublant par suite de la transformation, il s'ensuit que la solution d'acide métaphosphorique, que Raoult a étudiée, présentait en réalité un abaissement moléculaire de 10,8. Cet abaissement étant inférieur à celui des non-électrolytes, l'acide métaphosphorique ne peut répondre à la formule PO^3H ; il est polymérisé, et sa formule est au moins $(\text{PO}^3\text{H})^2$.

Remarquons que Raoult ⁽³⁾, malgré son erreur, arrive à la formule $(\text{PO}^3\text{H})^2$ par un raisonnement qu'il est inutile de reproduire.

I. Acide méta à partir de P^2O^5 ordinaire :

Nous avons préparé des dissolutions d'acide métaphosphorique en dissolvant de l'anhydride phosphorique commercial dans de l'eau maintenue à 0°. On filtre la

⁽¹⁾ Voir un résumé historique de la question par Warschauer (*Zeit. anorg. Chem.*, t. XXXVI, 1903, p. 137).

⁽²⁾ RAOULT, *Ann. Phys. Chim.*, 6^e série, t. II, 1884, p. 86.

⁽³⁾ RAOULT, *Ann. Phys. Chim.*, 6^e série, t. II, 1884, p. 100.

solution glacée sans attendre la dissolution complète qui est fort lente, comme on le sait. Le titrage est effectué, volumétriquement, par la soude, en présence de méthylorange, et à l'état de pyrophosphate de Mg après chauffe avec l'acide azotique. Les nombres ci-dessous sont relatifs à quatre solutions préparées à partir de quatre échantillons différents de P^2O^5 . Ces solutions ne renfermaient que des traces d'acide phosphoreux.

	1.	2.	3.	4.
Nombre d'atomes de P au litre..	0,398	0,450	0,500	0,600
Abaissements de congélation.....	0,435	0,435	0,500	0,625
Abais. mol. rapportés à PC^3H ...	10,9	10,1	10,0	10,4

Les abaissements moléculaires sont du même ordre que celui obtenu par Raoult (abaissement moléculaire corrigé); ils sont bien plus faibles que 18,5; il est nécessaire de conclure que l'acide est polymérisé, que sa formule est au moins $(PO^3H)^2$.

Les solutions d'acide métaphosphorique se transforment peu à peu, comme on le sait ⁽¹⁾; le terme ultime de cette transformation est l'acide orthophosphorique. Cette transformation est accompagnée d'une élévation continue du point de congélation; on le voit immédiatement, d'après le Tableau suivant qui se rapporte à la solution n° 3, conservée à la température du laboratoire (15° à 17°).

⁽¹⁾ Sabatier (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. XVIII, 1889, p. 409) a étudié avec beaucoup de soin cette transformation en supposant que l'acide méta se transformait directement en acide ortho. Il a trouvé que la vitesse de transformation est, à chaque instant, proportionnelle à la masse d'acide méta qui se trouve dans la liqueur. Plusieurs auteurs se sont occupés depuis de la question : les uns concluent à la formation intermédiaire d'acide pyro, les autres à la transformation directe de méta en ortho. Contrairement à Sabatier, ces auteurs supposent, à tort, que les solutions initiales ne renferment que de l'acide méta.

Temps en heures.	Abaissements.	n .	n' .
	⁰	^{cm³}	^{cm³}
0	0,500	10	12,15
19	0,570	10	12,90
44	0,668	10	13,95
68	0,732	10	14,55
92	0,787	10	15,45
116	0,820	10	16,05
164	0,870	10	16,70

n et n' sont les nombres de centimètres cubes de soude (1^{mo} dans 2¹) nécessaires pour neutraliser 10^{cm³} d'acide au méthylorange et à la phtaléine.

En calculant précédemment les abaissments moléculaires, nous avons supposé implicitement que les solutions ne renfermaient que de l'acide métaphosphorique. On voit qu'il n'en est pas ainsi, puisqu'à l'origine des mesures les virages au méthylorange et à la phtaléine ne se produisent pas en même temps. La solution est déjà partiellement transformée et, par suite, son abaissement de congélation est supérieur à celui qui se produirait si tout le phosphore était à l'état d'acide métaphosphorique.

Comme la solution initiale donne, avec l'azotate d'argent après neutralisation, un précipité parfaitement blanc, on peut la considérer comme un mélange d'acide méta et d'acide pyro en proportions connues, d'après les virages du méthylorange et de la phtaléine, et calculer, en tenant compte de l'abaissement propre à $P^2O^7H^4$, l'abaissement moléculaire de l'acide méta pur; on trouve 6,8.

On peut également le calculer par extrapolation en supposant que la transformation s'est faite suivant la même loi, avant et après la première mesure cryoscopique; on trouve 6,2. Nous n'insisterons pas sur ces calculs, en raison des hypothèses qu'ils nécessitent.

Nous retiendrons seulement qu'on obtient, par dissolution de P^2O^5 ordinaire, un mélange d'acide méta et d'acide

pyro, dans lequel l'abaissement moléculaire de l'acide méta est, au plus, égal à 10, ce qui nécessite au moins une formule double.

II. Acide méta à partir de P^2O^5 cristallisé :

Nous avons espéré obtenir des dissolutions d'acide métaphosphorique plus pures en partant d'un produit parfaitement défini : de l'anhydride phosphorique cristallisé. Les solutions, faites avec de l'eau glacée, contenaient, au contraire, une plus faible proportion d'acide méta ⁽¹⁾ que celles préparées à partir de l'anhydride ordinaire. (Dans le cas de P^2O^5 ordinaire, 78 à 80 pour 100; dans le cas de P^2O^5 cristallisé environ 70 pour 100).

Elles ont présenté les abaisssements suivants :

Nombre d'at. de P. au litre.	0,696	0,497	0,386	0,257	0,193
Abaisssement de congel. . . .	0,073	0,628	0,498	0,338	0,253
Abais. moléc. rap. à PO^3H .	12,5	12,6	12,9	13,1	13,1

Les abaisssements moléculaires sont plus forts que dans le cas précédent, ce qui est tout naturel puisque la proportion des acides pyro et ortho à abaisssements moléculaires plus élevés est plus forte; ils sont néanmoins nettement inférieurs à 18,5, ce qui nécessite encore, pour l'acide méta, une formule au moins double de la plus simple possible.

III. Acide méta à partir de l'acide vitreux :

L'acide métaphosphorique vitreux est préparé suivant les indications de Sabatier ⁽²⁾. On le laisse se refroidir en présence de P^2O^5 , puis on le dissout dans de l'eau glacée. La dissolution, ici encore, est très lente; on filtre donc avant dissolution complète, et l'on titre ultérieurement comme pour les solutions obtenues à partir de l'anhydride.

⁽¹⁾ Les solutions contiennent un peu d'acide ortho.

⁽²⁾ SABATIER, *Ann. Phys. Chim.*, 6^e série, t. XVIII, 1889, p. 409.

Le Tableau suivant indique les résultats obtenus dans quatre préparations différentes :

	1.	2.	3.	4.
Nombre d'atomes de P au litre . . .	0,217	0,250	0,385	1,224
Abaissment de congélation	0,160	0,206	0,305	1,055
Abais. mol. rapporté à PO^3H	7,4	8,2	7,9	8,6

Ici encore, les virages au méthylorange et à la phtaléine montrent la présence d'acides autres que l'acide métaphosphorique. Leur proportion (15 à 18 pour 100) est plus faible que dans les cas précédents et les abaissments moléculaires sont aussi plus faibles. Si l'on suppose une formule $(\text{PO}^3\text{H})^2$, les abaissments moléculaires deviennent 14,8, 16,4, 15,8, 17,2; ils sont encore inférieurs à l'abaissment des non-électrolytes. Il est donc nécessaire de supposer que la formule est au moins $(\text{PO}^3\text{H})^3$ (1).

IV. Acide méta à partir du sel de plomb :

À partir du sel de phosphore $\text{PO}^4(\text{NH}^4)^2\text{Na}$ nous avons préparé le métaphosphate de soude (sel soluble de Graham); l'opération a été faite dans un creuset de platine; le sel fondu a été projeté, avec le creuset dans de l'eau froide. La dissolution est assez rapide; dès qu'elle est terminée, on précipite par l'azotate de plomb. Le précipité obtenu se rassemble très difficilement après quelques lavages; on continue donc par une série de centrifugations pour le séparer chaque fois du liquide (on perd ainsi plus de la moitié du précipité). Le sel de plomb est mis en suspension dans l'eau; décomposé par H^2S à 0°; l'excès de H^2S chassé par un courant d'air; les solutions conser-

(1) L'acide méta solide, dissous dans l'acide acétique, a un poids moléculaire variable avec le temps (GIRAN, *Comptes rendus* t. CXLVI, 1908, p. 1393); on trouve par extrapolation qu'il correspond au temps zéro à $(\text{PO}^3\text{H})^5$.

vées à 0° et cryoscopées le plus tôt possible :

Nombre d'atomes de P au litre	0,241	0,200	0,172
Abaissement de congélation	0,197	0,152	0,134
Abaissement mol. rapporté à PC^3H	8,2	7,6	7,8

La proportion d'acide méta (85 pour 100) est sensiblement la même qu'à partir de l'acide vitreux; les abaissements moléculaires sont aussi tout à fait du même ordre. La formule de l'acide, obtenue par ce procédé, est au moins $(\text{PO}^3\text{H})^3$.

En résumé, il nous a été impossible d'obtenir, par aucune des méthodes employées, des solutions ne renfermant que de l'acide métaphosphorique. Les abaissements cryoscopiques sont d'autant plus faibles que la proportion d'acide méta est plus forte. Les solutions préparées par dissolution de l'acide vitreux et par décomposition du métaphosphate de plomb, sont celles qui ont présenté la plus forte proportion d'acide méta (85 pour 100 environ) et les abaissements les plus faibles. Il est nécessaire de supposer que, dans ces solutions, l'acide méta est polymérisé au moins trois fois $(\text{PO}^3\text{H})^3$; mais ceci n'est qu'un minimum (les solutions ne contiennent encore que 85 pour 100 d'acide méta); il est très probable que le degré de polymérisation est plus élevé, mais nous croyons qu'il serait téméraire de vouloir préciser pour l'instant.

Remarque. — Nous avons terminé cette partie de notre travail lorsque nous avons eu connaissance du Mémoire de Holt et Myers (*Journal of the Chemical Society*, mars 1911, p. 384). Ces auteurs ont étudié les dissolutions d'acide méta vitreux et les dissolutions obtenues par décomposition du sel de plomb.

L'acide méta vitreux contiendrait, suivant le temps de chauffe, des molécules $(\text{PO}^3\text{H})^2$ ou $(\text{PO}^3\text{H})^3$. On a tout lieu de supposer que les solutions de Holt et Myers, comme

les nôtres, ne contenaient pas, uniquement, de l'acide méta, et qu'il était nécessaire de faire à leur sujet les restrictions que nous avons indiquées.

Pour l'acide obtenu à partir du sel de plomb, ils disent : « Lorsqu'on décompose le métaphosphate de plomb par l'hydrogène sulfuré, on obtient une solution d'acide métaphosphorique qui semble contenir des molécules simples de l'acide PO^3H , puisque les déterminations du point de congélation donnent un poids moléculaire de 102 (théorie 80) et que l'acide est faiblement ionisé. » Cette interprétation n'est pas exacte, selon nous. Les poids moléculaires trouvés pour les électrolytes sont toujours plus faibles que les poids moléculaires réels (en raison de la dissociation); si un poids moléculaire de 102 a été observé, c'est que l'acide a un poids moléculaire réel supérieur à 102. Il est donc nécessaire de supposer que les solutions contiennent au moins des molécules doubles $(\text{PO}^3\text{H})^2$.

Même après avoir fait cette correction d'interprétation, on voit que nos résultats sont, pour le sel de plomb, complètement différents de ceux de Holt et Myers; nous avons obtenu, en effet, des abaisséments moléculaires qui donneraient, comme poids moléculaires calculés, 181, 195, 190. Il est regrettable que ces auteurs n'aient pas indiqué la façon dont ils ont obtenu le sel de plomb.

CHAPITRE VII.

Acide sélénieux.

Les solutions d'acide sélénieux ont été préparées en dissolvant des poids calculés d'anhydride sélénieux sublimé ou d'acide cristallisé; le titre est confirmé par dosage à la soude en présence de méthylorange. Une solution, contenant $0^{\text{mol}},5$ de SeO^3H^2 au litre, a été neutralisée par de la potasse, $0^{\text{mol}},5$ au litre. L'abaissement du point

de congélation diminue depuis l'acide jusqu'au sélénite neutre, et augmente du sélénite neutre à la potasse (fig. 19).

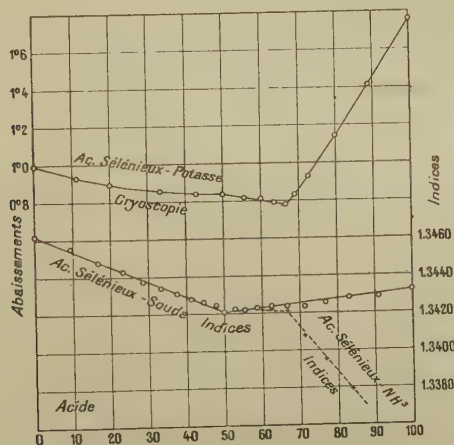


Fig. 19.

SeO_3H_2 ($0^{\text{mol}},5$ au litre) et KOH ($0^{\text{mol}},5$ au litre).

Acide pour 100.	Base pour 100.	Abaissements.
100,0	0,0	1,002
88,8	11,2	0,935
80,0	20,0	0,897
66,6	33,3	0,860
57,1	42,9	0,844
50,0	50,0	0,840
44,4	55,6	0,820
40,0	60,0	0,810
36,4	63,6	0,793
33,3	66,6	0,781
30,8	69,2	0,835
27,3	72,7	0,926
20,0	80,0	1,141
11,1	88,9	1,412
0,0	100,0	1,760

La cryoscopie est, dans le cas de l'acide sélénieux, un indicateur de la fin de la neutralisation; le sélénite neutre est très bien marqué par le minimum, le sélénite acide correspond à une brisure nette.

Nous avons déterminé également les variations de l'indice de réfraction quand on neutralise une solution d'acide sélénieux par de la soude.

SeO_3H_2 (1^{mol} au litre) et NaOH (1^{mol} au litre); $t = 19^\circ$.

Acide pour 100.	Base pour 100.	Indices.
100,0	0,0	1,3462
90,9	9,1	1,3455
83,3	16,7	1,3448
76,9	23,1	1,3443
71,4	28,6	1,3438
66,6	33,3	1,3434
62,5	37,5	1,3431
58,8	41,2	1,3428
55,5	44,5	1,3426
52,6	47,4	1,3424
50,0	50,0	1,3421
47,4	52,6	1,3422
44,5	55,5	1,3422
41,2	58,8	1,3423
37,5	62,5	1,3424
33,3	66,6	1,3424
28,6	71,4	1,3424
23,1	76,9	1,3426
16,7	83,3	1,3428
9,1	90,9	1,3429
0,0	100,0	1,3432

Le diagramme obtenu (*fig. 19*) est formé par deux droites; le sélénite acide est seul caractérisé. En remplaçant la soude par de l'ammoniaque, on n'observe plus une droite entre le sélénite acide et la base, mais deux droites dont l'intersection caractérise le sel neutre de la façon la plus nette.

SeO^3H^2 (1^{mol} au litre) et NH^3 (1^{mol} au litre); $t = 19^\circ$.

Acide pour 100.	Base pour 100.	Indices.
50,0	50,0	1,3423
47,4	52,6	1,3423
44,5	55,5	1,3422
41,2	58,8	1,3422
37,5	62,5	1,3422
33,3	66,6	1,3421
28,6	71,4	1,3408
23,1	76,9	1,3395
16,2	83,8	1,3379

L'acide sélénieux apparaît donc, d'après ces diagrammes, comme un acide bibasique mixte, analogue à l'acide phosphoreux, par exemple. Ceci est en accord avec le fait que le virage du méthylorange correspond au sel acide, tandis que celui de la phtaléine correspond approximativement au sel neutre. En suivant la neutralisation par la conductibilité électrique, Miolati et Masceti ⁽¹⁾ ont également obtenu, avec la potasse et la soude, des courbes caractéristiques d'un acide bibasique mixte, courbes analogues à celles obtenues avec l'acide phosphoreux.

Raoult ⁽²⁾ a indiqué comme abaissement moléculaire de l'acide sélénieux 42,9, c'est-à-dire un nombre voisin des abaisssements de l'acide sulfurique et de l'acide sélénique. Ce fait serait surprenant car l'acide sélénieux s'écarte complètement, par sa conductibilité électrique ⁽³⁾ et par l'action des réactifs colorés, des acides sulfurique et sélénique. Nous avons, au contraire, trouvé des valeurs normales pour un acide faiblement dissocié.

(1) MIOLATI et MASCETI, *Gazz. chim. ital.*, t. XXXI, 1901, p. 93.

(2) RAOULT, *Ann. Chim. Phys.*, t. II, 6^e série, 1884, p. 82.

(3) OSTWALD, *Lehrbuch der allgem. Chem.*, t. II, 1^{re} partie, p. 726.

Acide sélénieux SeO^3H^2 .

Nombre de mol.-g. au litre.	Abaissements. °	Abaissements moléculaires.
1,050	2,019	19,2
0,750	1,480	19,7
0,583	1,159	19,9
0,477	0,963	20,2
0,403	0,826	20,5
0,269	0,553	20,7
0,202	0,428	21,2
0,161	0,346	21,5

Le sélénite neutre de soude SeO^3Na^2 nous a donné les abaissements suivants qui conviennent pour un sel de cette formule :

Sélénite de soude SeO^3Na^2 .

Nombre de mol.-g. au litre.	Abaissements. °	Abaissements moléculaires.
0,339	1,464	43,2
0,242	1,075	44,4
0,188	0,847	45,0
0,130	0,607	46,7
0,087	0,414	47,6
0,052	0,257	49,4

Les valeurs de la conductibilité électrique ⁽¹⁾ sont bien, d'après les formules d'Ostwald et de Walden, celles qui conviennent à un sel répondant à cette formule.

Quant à la solution faite en mélangeant 1^{mol} de soude pour 1^{mol} de SeO^3H^2 , elle ne renfermerait pas, d'après Miolati et Masceti (application des formules d'Ostwald), le bisélénite SeO^2NaH , mais un sel contenant 2^{at} de sodium dans sa molécule $(\text{SeO}^3\text{H})^2\text{Na}^2$, ou mieux $\text{Se}^2\text{O}^5\text{Na}^2$, formé par l'union de 2^{mol} de bisélénite avec élimination de 1^{mol} d'eau. Ce résultat nous semble bien difficile

(1) MIOLATI et MASCETI, *loc. cit.*

à admettre et nous croyons plutôt que les formules d'Ostwald se trouvent ici en défaut. En effet, les solutions qui renferment 1^{at} de sodium pour 1^{at} de sélénium nous ont donné des abaissments moléculaires qui conviennent à un sel, SeO^3NaH , dans lequel la dissociation SeO^3H et Na est prédominante. Si l'on exprime, au contraire, les abaissments moléculaires à l'aide de la formule $\text{Se}^2\text{O}^5\text{Na}^2$, on obtient des nombres notablement supérieurs à 55,5 qui correspondrait à une dissociation complète en $\text{S}^2\text{O}^5.\text{Na}.\text{Na}$.

Bisélenite de soude.

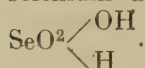
Nombre d'atomes de sélénium au litre.	Abaissments moléculaires		
	Abaissments.	pour SeO^3NaH .	pour $\text{Se}^2\text{O}^5\text{Na}^2$.
0,512	1,686	32,9	65,8
0,366	1,229	33,6	67,1
0,284	0,971	34,2	68,4
0,233	0,806	34,6	69,2
0,171	0,606	35,4	70,9
0,114	0,404	35,4	70,9
0,068	0,246	36,2	72,3

Nous nous sommes enfin demandé si la solution de bisélenite, SeO^3NaH , produite par neutralisation, ne se transformait pas ⁽¹⁾, peu à peu, en une solution de pyrosélenite $\text{Se}^2\text{O}^5\text{Na}^2$. En déterminant, au bout de temps variables, le point de congélation et l'indice d'une même solution, nous n'avons jamais observé de variation dépassant les erreurs d'expériences. Une telle transformation est donc extrêmement peu probable.

Il ne faudrait pas voir, dans le fait de l'acide sélénieux bibasique mixte, c'est-à-dire à acidités inégales, une preuve que ses 2^{at} d'hydrogène occupent des positions

(1) D'après Berthelot (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. I, 1884, p. 75, la dissolution de bisulfite de potassium se transforme peu à peu en une solution de pyrosulfite.

dissymétriques par rapport au reste de la molécule, et surtout une preuve que les deux hydrogènes sont liés au sélénium de façon différente, comme dans la formule



En effet, l'acide phosphorique, qui est, pour ainsi dire, le type des acides mixtes, correspond à une formule qu'on a les meilleures raisons de croire parfaitement symétrique, non seulement au point de vue des liaisons, mais encore par les positions des hydrogènes vis-à-vis du reste de la molécule. Le pyrogallol triphénol mixte a, de même, une formule parfaitement symétrique.

Si un acide n'a pas nécessairement une formule dissymétrique parce qu'il est acide mixte, il est évident que, réciproquement, on ne peut dire qu'il a une formule symétrique. Par exemple, si contrairement à ce qu'on dit parfois, le fait que l'acide sulfureux est mixte ne prouve rien quant à sa formule, on est conduit, par d'autres raisons ⁽¹⁾, à lui donner la formule $\text{SO}^2 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$.

La formule de l'acide sélénieux peut de même être $\text{SeO}^2 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ mais cela n'est pas établi par les mesures physico-chimiques.

CHAPITRE VIII.

Acide borique. Acide arsénieux. Sa charose.

Nous avons groupé, dans ce Chapitre, l'acide borique et l'acide arsénieux, qui se rapprochent par leurs propriétés

⁽¹⁾ Voir BAUBIGNY, *Ann. Chim. Phys.*, 8^e série, t. XX, 1910, p. 53. Les faits sont, en réalité, assez compliqués. On connaît des dérivés symétriques et des dérivés dissymétriques; mais les dérivés symétriques semblent se rattacher à SOCl_2 plutôt qu'à l'acide. De l'existence d'éthers dissymétriques on ne peut tirer aucune conclusion certaine sur la formule de l'acide et des sels.

physicochimiques, et le saccharose, qui nous a donné un diagramme cryoscopique présentant certaines analogies avec celui de l'acide borique.

I. *Acide borique*. — Pour tous les acides que nous avons étudiés jusqu'ici, nous avons trouvé des diagrammes cryoscopiques constitués par des parties à peu près rectilignes; l'acide borique va nous offrir un diagramme d'un autre type, caractérisé par une portion nettement courbe.

Les solutions d'acide borique ont été faites par pesées et le titre vérifié en neutralisant la liqueur acide, additionnée d'une dose massive de glycérine, par de la soude, en présence de phtaléine; on sait que le virage se produit, dans ces conditions, lorsqu'on a ajouté 1^{mol} de soude par atome de bore.

<i>Acide borique.</i>		
Nombre d'atomes de bore au litre.	Abaissements.	Abaissements moléculaires.
0,300	0,580	19,3
0,200	0,386	19,3
0,150	0,291	19,4

Si l'on suppose que la molécule de l'acide borique ne renferme que 1^{at} de bore, les abaissements moléculaires sont voisins de 19, c'est-à-dire qu'ils sont peu supérieurs à celui des non-électrolytes; ils conviennent bien à cet acide, qui, d'après la conductibilité électrique et l'action des réactifs colorés, est un acide très faible.

L'acide ne peut contenir 2^{at} de bore, car les abaissements moléculaires deviendraient voisins de 38; ils ne conviendraient que pour un acide de la force de l'acide sulfurique.

Une solution d'acide borique contenant $0^{\text{at}},3$ de bore au litre, a été neutralisée par une solution de soude ($0^{\text{mol}},3$ au litre). L'abaissement de congélation diminue d'abord

quand on ajoute de la potasse à l'acide; il passe par un minimum correspondant à peu près à une solution formée par 25^{cm³} de soude et 75^{cm³} d'acide; il croît ensuite jusqu'à la soude.

BO^3H^3 (0^{mol}, 3 au litre) et Na OH (0^{mol}, 3 au litre).

Acide pour 100.	Base pour 100.	Abaissements.
100	0	0,580
95	5	0,518
90	10	0,472
85	15	0,437
80	20	0,417
75	25	0,410
70	30	0,415
65	35	0,431
60	40	0,455
55	45	0,483
50	50	0,520
45	55	0,565
40	60	0,614
30	70	0,714
20	80	0,820
0	100	1,025

Si nous examinons le diagramme (*fig. 20*), nous voyons qu'il diffère complètement de ceux que nous avons obtenus précédemment, car il se compose d'une seule courbe sans brisure sensible. Entre B (point correspondant à la solution formée avec des volumes égaux d'acide et de soude) et C, la courbe est à peu près rectiligne, comme dans le cas d'un acide monobasique. Autrement dit, il n'apparaît pas, pour l'acide borique en solution, de basicité au delà de la première.

Entre A et B, nous n'observons plus une ligne à peu près droite comme dans le cas d'un acide monobasique, mais une ligne de courbure très accentuée. Les solutions intermédiaires ne peuvent être envisagées comme de simples mélanges de la solution A et de la solution B; l'abaisse-

ment observé est toujours notablement inférieur à celui calculé par la règle des mélanges. Cette différence peut s'expliquer de la manière suivante : des molécules d'acide

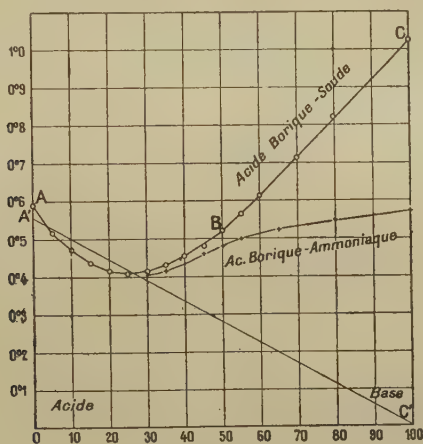


Fig. 20.

borique se soudent, avec ou sans élimination d'eau, à des molécules de borate mono; par suite, le nombre des molécules et, par conséquent, l'abaissement du point de congélation se trouvent diminués.

Cette formation d'un composé condensé est certaine. Traçons, en effet, la droite A'C', le point A' correspondant à l'abaissement 0°555 que donnerait l'acide borique si sa dissociation était nulle. Cette droite représente, pour les différentes solutions, l'abaissement qui serait produit par la quantité d'acide borique qu'elles contiennent, si cet acide n'était pas dissocié. On voit que cette droite laisse, au-dessous d'elle, une portion de courbe, correspondant à des solutions pour lesquelles la somme (ions + molécules) est inférieure au nombre de molécules d'acide borique qu'on y a introduites; la formation d'un composé condensé est donc absolument certaine dans ces solutions.

La composition du composé condensé n'est pas mise en

évidence par la courbe; ce composé n'existe pas seul dans la solution, mais en équilibre avec ses produits de décomposition : l'acide borique et le borate mono ⁽¹⁾.

Avec la potasse on obtient des résultats tout à fait analogues à ceux de la soude; les deux courbes sont très voisines (celle relative à la potasse n'est pas figurée).

BO^3H^3 ($0^{\text{mol}}, 3$ au litre) et KOH ($0^{\text{mol}}, 3$ au litre).

Acide pour 100.	Base pour 100.	Abaissements.
100	0	0,580
90	10	0,469
80	20	0,414
75	25	0,405
65	35	0,425
50	50	0,525
40	60	0,624

Si l'on neutralise la même solution d'acide borique par de l'ammoniaque ($0^{\text{mol}}, 3$ au litre) on observe encore une ligne de courbure très accentuée entre l'acide et le sel mono; on est conduit aux mêmes conclusions (*fig. 20*).

BO^3H^3 ($0^{\text{mol}}, 3$ au litre) et NH^3 ($0^{\text{mol}}, 3$ au litre).

Acide pour 100.	Base pour 100.	Abaissements.
100	0	0,580
90	10	0,471
75	25	0,402
65	35	0,416
55	45	0,460
50	50	0,483
45	55	0,501
35	65	0,524
20	80	0,548
0	100	0,570

⁽¹⁾ Kallenberg et Schreiner (*Zeit. Phys. Chem.*, t. XX, 1896, p. 547) ont montré que la solution de borax est identique à la solution préparée en mélangeant 2^{mol} d'acide borique et 1^{mol} de soude. Le borax ne conservant pas son individualité en solution, il est illusoire de lui appliquer la règle de Walden ou de déduire sa constitution de son abaissement moléculaire.

L'indice de réfraction n'indique rien de net. Miolati et Masceti ⁽¹⁾, étudiant la variation de conductibilité pendant la neutralisation de l'acide borique par la soude, Bottger ⁽²⁾, en suivant la neutralisation à l'aide de l'électromètre, concluent également que l'acide est monobasique.

On a souvent répété que l'étude thermochimique de la neutralisation prouvait la bibasicité de l'acide borique. Il suffit d'examiner les nombres de Thomsen ⁽³⁾ pour voir qu'on peut seulement conclure à l'existence d'une combinaison renfermant 1^{at} de bore pour 1^{at} de sodium.

Les méthodes physicochimiques sont donc d'accord pour nous montrer que l'acide borique est en solution un acide monobasique ⁽⁴⁾; la cryoscopie nous indique que la tendance à la formation de sels condensés se fait déjà sentir en solution.

Formule de l'acide borique. — Remarquons d'abord qu'il existe, à l'état solide, plusieurs acides boriques et des sels très nombreux se rattachant à des acides intermédiaires entre l'anhydride B^2O^3 et l'acide $BO^3 H^3$, qu'on nomme souvent acide orthoborique. Contrairement aux acides méta, pyro, orthophosphoriques, ces acides ne conservent pas leur individualité en solution; ils donnent

(1) MIOLATI et MASCETI, *Gazz. chim. ital.*, t. XXXI, 1901, p. 93.

(2) BOTTGGER, *Zeit. Phys. Chem.*, t. XXIV, 1897, p. 253.

(3) THOMSEN, *Thermoch. Untersuch.*, t. I, 1882, p. 206.

(4) La règle de Walden (*Zeit. Phys. Chem.*, t. I, 1887, p. 548) conduit, pour le monoborate de soude, à l'adoption d'une formule en B^2 ; il est probable que la règle n'est pas applicable ici, en raison de l'hydrolyse assez forte. L'abaissement cryoscopique, constaté pour une solution contenant 0^{at},15 de bore au litre, conduit à un abaissement moléculaire de 34,3 pour une formule en B et de 68,6 pour une formule en B^2 . Cette dernière ne nous paraît donc pas possible.

tous le même acide ⁽¹⁾, celui auquel se rapportent les déterminations physicochimiques.

Quelle est la formule de cet acide

La formule BO^2H rend bien compte des faits : l'acide ne contient que 1^{at} de bore dans sa formule ; il est monobasique en solution, son anhydride est B^2O^3 . On connaît d'ailleurs, à l'état solide, un acide répondant à cette formule et des sels en dérivant.

Le choix de cette formule n'est cependant pas nécessaire, car du fait qu'un hydrogène est seul accusé par les méthodes physiques, on ne peut conclure que la formule ne renferme que 1^{at} d'hydrogène. Elle peut renfermer de l'hydrogène qui ne soit pas de l'hydrogène acide : par exemple, les acides phosphoreux et hypophosphoreux, respectivement bibasique et monobasique, ont cependant, tous deux, 3^{at} d'hydrogène dans leur molécule. La formule de l'acide borique peut enfin renfermer de l'hydrogène acide, correspondant à une ou plusieurs fonctions acides trop faibles pour se manifester en solution ; rappelons qu'on est d'accord pour considérer les deux hydrogènes de l'acide sulfhydrique comme des hydrogènes acides et qu'un seul se trouve accusé par la cryoscopie.

Nous pouvons considérer l'acide borique comme répondant à la formule BO^3H^3 et présenter les faits de la façon suivante

L'acide borique dérive normalement de son chlorure d'acide BCl^3 ; il est tribasique, ses trois hydrogènes sont remplaçables par des restes alcooliques ⁽²⁾, et aussi, mais

⁽¹⁾ KAHLENBERG et SCHREINER, *loc. cit.*

⁽²⁾ EBELMEN et BOUQUET, *Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. XVII, 1846, p. 54 ; GASSELIN, *Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, t. III, 1894, p. 17. De la formule $\text{B}(\text{OR})^3$ pour les éthers ne résulte pas nécessairement la formule $\text{B}(\text{OH})^3$ pour l'acide ; il peut leur correspondre un acide $\text{BO}(\text{OH})$ comme l'acide formique $\text{HCO}(\text{OH})$ aux éthers de Kay $\text{HC}(\text{OR})^3$.

plus difficilement, par des métaux de la série magnésienne (1). C'est un acide mixte; si l'on neutralise une des acidités, par de la soude, par exemple, les deux acidités qui restent deviennent beaucoup plus faibles que la première (comme pour l'acide phosphorique). La première est déjà faible, la seconde et la troisième le deviennent beaucoup trop pour pouvoir se manifester en solution. Les sels qu'elles seraient susceptibles de donner sont hydrolysés d'une manière pratiquement complète, l'acide se comporte comme monobasique en solution.

En résumé, nous ne croyons pas que les faits examinés permettent de choisir entre les deux formules BO^2H et BO^3H^3 .

II. *Acide arsénieux*. — Nous avons préparé une solution d'anhydride arsénieux en faisant bouillir, pendant longtemps, de l'anhydride vitreux avec de l'eau; la liqueur filtrée est titrée par l'iode. Elle est amenée à contenir $0^{\text{at}},3$ d'arsenic au litre; elle est sursaturée, mais ne dépose d'anhydride octaédrique qu'au bout de quelques jours, les mesures sont donc possibles.

Cette solution présente un abaissement du point de congélation de $0^{\circ},525$. Si l'on suppose que la molécule renferme 2^{at} d'arsenic, l'abaissement moléculaire est de 35; cet abaissement ne convient pas pour l'acide arsénieux qui, d'après sa conductibilité électrique et d'après l'action des réactifs colorés, est un acide très faible. Si on lui assigne, au contraire, une formule ne contenant que 1^{at} d'arsenic son abaissement devient 17,5, presque égal, mais inférieur, à celui des non-électrolytes. Cela tient peut-être à ce que des molécules de l'anhydride As^2O^3 subsistent en solution, à côté de l'acide peu dissocié.

(1) OUVRARD, *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 172 et 335.

La solution d'acide arsénieux ($0^{\text{at}}, 3$ d'arsenic au litre) a été neutralisée par de la potasse ($0^{\text{mol}}, 3$ au litre). L'abaissement varie peu jusqu'à ce qu'on ait ajouté 1^{vol} de potasse pour 1^{vol} d'acide; si l'on poursuit l'addition de potasse, l'abaissement augmente assez rapidement.

As^2O_3 ($0^{\text{mol}}, 15$ au litre) et KOH ($0^{\text{mol}}, 3$ au litre).

Volumes.

d'acide.	de base.	Abaissements.
100,0	0,0	0,525
85,7	14,3	0,488
75,0	25,0	0,482
60,0	40,0	0,495
55,0	45,0	0,505
50,0	50,0	0,520
45,5	54,5	0,555
40,0	60,0	0,600
33,3	66,6	0,668
25,0	75,0	0,753
14,3	85,7	0,873
0,0	100,0	1,054

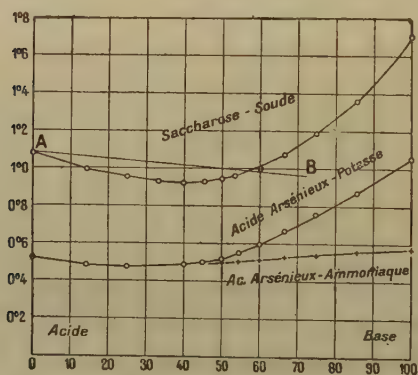


Fig. 21.

Le diagramme (fig. 21) montre assez nettement l'existence d'un composé contenant 1^{at} de potassium pour 1^{at} d'arsenic; toutefois, à ce composé ne semble pas corres-

pondre une brisure de la courbe ⁽¹⁾. Entre ce corps et la potasse, la courbe est absolument continue comme dans le cas de l'acide borique. L'acide arsénieux se comporte donc en solution comme monobasique.

En neutralisant la même solution acide par de l'ammoniaque ($0^{\text{mol}},3$ au litre), on obtient une courbe continue qui n'indique l'existence d'aucun composé.

As^2O^3 ($0^{\text{mol}},15$ au litre) et NH^3 ($0^{\text{mol}},3$ au litre).

Volumes.		Abaissements.
d'acide.	de base.	
100,0	0,0	0,527
85,7	14,3	0,495
75,0	25,0	0,480
60,0	40,0	0,489
50,0	50,0	0,505
45,5	54,5	0,507
40,0	60,0	0,518
33,3	66,6	0,530
25,0	75,0	0,540
14,3	85,7	0,560
0,0	100,0	0,571

La neutralisation, suivie par conductibilité ⁽²⁾ et à l'aide de l'électromètre ⁽³⁾, l'étude des chaleurs de neutralisation ⁽⁴⁾ montrent, également, que l'acide arsénieux est un acide monobasique en solution.

L'analogie étroite que nous avons rencontrée entre l'acide phosphorique et l'acide arsénique ne se poursuit donc pas entre l'acide phosphoreux et l'acide arsénieux. En solution, le premier est bibasique et le second monobasique.

⁽¹⁾ Comme dans le cas de l'acide borique, le diagramme présente une partie nettement courbe entre l'acide et le sel mono. La courbure est toutefois beaucoup moins accentuée, il est douteux qu'il y ait formation de sels condensés.

⁽²⁾ MIOLATI et MASCETI, *Gazz. chim. ital.*, t. XXXI, 1901, p. 93.

⁽³⁾ BOTTGER, *Zeit. Phys. Chem.*, t. XXIV, 1897, p. 253.

⁽⁴⁾ THOMSEN, *Thermoch. Untersuch.*

L'acide arsénieux se rapproche, au contraire, de l'acide borique. Comme pour ce dernier, et pour les mêmes raisons, nous ne pouvons conclure à une seule formule possible.

La formule AsO^2H rend compte de la monobasicité en solution; elle ne contient que 1^{at} d'arsenic et elle dérive de As^2O^3 .

La formule AsO^3H^3 montre l'acide arsénieux dérivant de son chlorure AsCl^3 ; les trois hydrogènes sont remplaçables par des restes alcooliques ⁽¹⁾, mais si l'on remplace un hydrogène par de la soude, par exemple, les deux acidités restantes deviennent trop faibles pour pouvoir se manifester en solution.

III. *Saccharose*. — En étudiant les abaisséments cryoscopiques des mélanges, en toutes proportions, d'une solution de sucre (0^{mol},5 au litre) et d'une solution de soude (0^{mol},5 au litre), nous avons obtenu une ligne représentative (fig. 21) du même genre que la courbe comprise entre l'acide borique et le borate mono.

Saccharose (0^{mol},5 au litre) et *soude* (0^{mol},5 au litre).

Saccharose.	Soude.	Abaisséments.
100,0	0,0	0 1,085
85,7	14,3	1,000
75,0	25,0	0,961
66,6	33,3	0,936
60,0	40,0	0,929
54,5	45,5	0,936
50,0	50,0	0,946
45,5	54,5	0,966
40,0	60,0	1,002
33,3	66,6	1,078
25,0	75,0	1,190
14,3	85,7	1,359
0,0	100,0	1,703

⁽¹⁾ CRAFTS, *Comptes rendus*, t. LXIV, 1867, p. 703. — LANG, MACKAY, GORTNER, *Chem. Soc.*, t. XCIII, 1908, p. 1364.

Les abaisséments obtenus sont toujours inférieurs à ceux calculés par la règle des mélanges et la courbe représentative est très régulière. On peut supposer que la courbure est due à ce que la soude est moins dissociée en milieu sucré qu'en milieu aqueux, et d'autant moins que la solution est plus sucrée. Dans ce cas, les abaisséments ne pourraient être inférieurs à ceux calculés pour les mélanges de la solution de sucre avec un non-électrolyte de même concentration que la soude. La courbe des abaisséments observés devrait se tenir tout entière au-dessus de la droite AB. Comme il n'en est point ainsi, on doit nécessairement conclure à la formation, en solution, d'un composé entre le saccharose et la soude. De même que le borax, ce sucrate de soude n'existerait en solution qu'en équilibre avec ses produits de décomposition par l'eau : le sucre et la soude.

Les dérivés sodiques du saccharose (polyalcool) ont donc une stabilité plus grande que ceux des alcools simples, mais cette stabilité n'est pas comparable à celle des phénates, qui sont, comme nous l'avons vu, parfaitement caractérisés en solution.

CHAPITRE IX.

Acide chromique.

L'étude de la variation de la conductibilité électrique, au cours de la neutralisation de l'acide chromique par la soude, a été faite par Miolati et Masceti ⁽¹⁾. La conductibilité diminue de l'acide au bichromate qui est caractérisé par un minimum très net; du bichromate à la soude la conductibilité croît en présentant une brisure au point correspondant au chromate. L'acide chromique se différencie

(1) MIOLATI et MASCETI, *loc. cit.*

donc immédiatement de l'acide sulfurique qui présente uniquement un minimum pour le sulfate neutre (le bisulfate ne correspond à rien de particulier dans la courbe) L'acide chromique se rapproche, par contre, de l'acide phosphoreux, acide bibasique mixte, qui présente, lui aussi, un minimum pour le sel acide et une brisure pour le sel neutre. En neutralisant par l'ammoniaque, les mêmes auteurs ont encore obtenu un minimum pour le bichromate, et pour le chromate une brisure beaucoup plus nette qu'avec la soude; il y a encore analogie avec l'acide phosphoreux et différence avec l'acide sulfurique.

Nous avons étudié la variation du point de congélation pendant la neutralisation d'une solution d'acide chromique (0^{at},6 de Cr au litre), par de la soude (0^{mol},3 au litre). La solution d'acide chromique était préparée par dissolution de CrO_3 , exempt d'acide sulfurique; elle a été

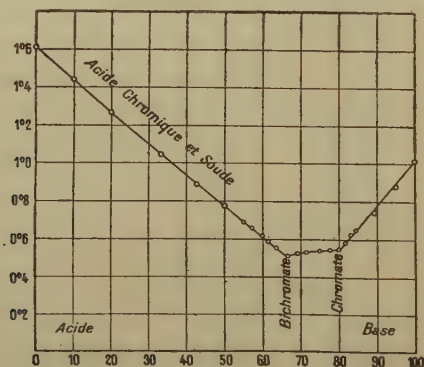


Fig. 22.

dosée volumétriquement par la baryte ⁽¹⁾ en présence de phtaléine, et pondéralement à l'état de Cr^2O_3 . Lorsqu'on ajoute de la soude à l'acide, l'abaissement décroît rapi-

(¹) Le virage qui correspond au chromate est bien plus précis avec la baryte qu'avec la soude; le précipité rend, par contraste, le virage bien plus facile à saisir.

dement jusqu'à ce qu'on ait 2^{vol} de soude pour 1^{vol} d'acide; il varie ensuite très peu jusqu'à 4^{vol} de soude, puis croît très rapidement si l'on continue à ajouter la base.

CrO³ (0^{mol},6 au litre) et Na OH (0^{mol},3 au litre).

Acide.	Base.	Abaissements.
100	0	1,615
90	10	1,441
80	20	1,266
66,6	33,3	1,043
57,2	42,8	0,887
50,0	50,0	0,775
45,0	55,0	0,690
42,7	57,3	0,656
40,0	60,0	0,615
38,5	61,5	0,587
36,4	63,6	0,555
33,3	66,6	0,510
30,8	69,2	0,525
28,5	71,5	0,530
25,0	75,0	0,539
22,2	77,8	0,544
20,0	80,0	0,547
18,3	81,7	0,580
16,7	83,3	0,622
15,4	84,6	0,647
10,7	89,3	0,745
5,0	95,0	0,882
0,0	100,0	1,017

Le diagramme (*fig. 22*) est formé par trois parties sensiblement rectilignes, dont les intersections mettent en évidence deux composés, pour lesquels les rapports du nombre des atomes de chrome au nombre des atomes de sodium sont respectivement $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{2}$: ce sont les rapports qui correspondent au bichromate et au chromate. Ce diagramme est complètement différent de ceux obtenus jusqu'ici; l'acide chromique se sépare bien de l'acide sulfurique (comme par conductibilité), mais il se sépare aussi de l'acide phosphoreux et de tous les acides que nous avons étudiés. Nous interpréterons ce diagramme après

avoir examiné comment se comportent, en solution, le chromate, le bichromate et l'acide.

En suivant la variation de l'indice de réfraction au cours de la neutralisation d'une solution d'acide chromique, contenant 2^{at} de chrome au litre, par de la potasse (2^{mol} au litre), puis par de l'ammoniaque (2^{mol} au litre), nous avons obtenu, dans chaque cas, un diagramme (fig. 23) formé par trois droites, dont les intersections correspondent encore à la composition des bichromates et des chromates.

CrO_3 (2^{mol} au litre) et base (2^{mol} au litre) $t = 15^\circ$.

Acide.	Base.	Indices	
		avec la potasse.	avec l'ammoniaque.
100	0	1,3817	
90	10	1,3768	
80	20	1,3722	
70	30	1,3676	1,3688
60	40	1,3630	1,3644
50	50	1,3584	1,3599
45	55	1,3586	1,3600
40	60	1,3588	1,3600
33,3	66,6	1,3590	1,3602
30	70	1,3584	
25	75		1,3540
20	80	1,3568	1,3497
10	90	1,3550	1,3424
0	100	1,3534	1,3350

Remarque. — Dans la comparaison des courbes cryoscopiques (fig. 22) et des courbes d'indice (fig. 23), il faut tenir compte que, par exception, le rapport moléculaire de l'acide à la base n'est pas le même dans les deux cas, par suite les mêmes composés ne correspondent pas aux mêmes abscisses.

Chromates. — La règle de Walden, appliquée aux solu-

tions de chromates, conduit bien à la formule CrO^4M^2 ⁽¹⁾ et montre l'analogie avec les sulfates. L'abaissement moléculaire, calculé pour le point C de la courbe de neutralisation, est de 45,7; il convient bien à un sel de formule CrO^4M^2 . Rappelons que les chromates de K et de Na sont isomorphes des sulfates correspondants ⁽²⁾.

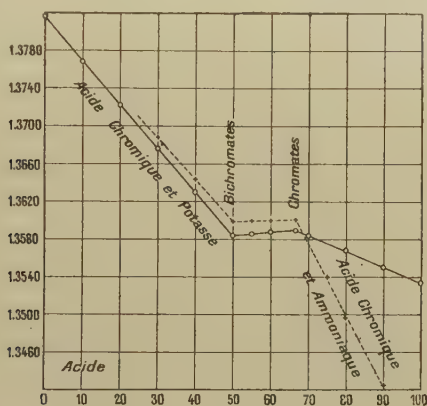


Fig. 23.

Bichromates. — Le bichromate en solution n'est pas analogue au bisulfate; nous avons vu qu'il est très nettement caractérisé (cryoscopie, conductibilité, indice de réfraction), tandis que le bisulfate ne l'est pas. Les solutions donnent, par cristallisation, dans le cas de la potasse $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$; ce corps existe-t-il en solution à cet état, ou est-il décomposé par l'eau pour donner CrO^4HK ⁽³⁾,

⁽¹⁾ WALDEN, *Zeit. Phys. Chem.*, t. II, 1888, p. 70.

⁽²⁾ MITSCHERLICH, *Ann. Phys. Chem., Pogg.*, t. XVIII, 1830, p. 168. — WYROUBOFF, *Bull. Soc. Minér.*, 1882.

⁽³⁾ Il est, en effet, assez naturel de penser que l'acide chromique est CrO^4H^2 , qu'il donne en solution CrO^4KH , puis CrO^4K^2 , c'est-à-dire qu'il se comporte normalement. Par cristallisation, on obtiendrait CrO^3 , $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$, CrO^4K^2 ; la cristallisation ferait perdre de l'eau aux deux premiers corps, le troisième cristalliserait intégralement.

suivant l'équation $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2 + \text{H}^2\text{O} = 2\text{CrO}^4\text{KH}$

Nous avons calculé dans le Tableau ci-dessous les abaiss-
sements moléculaires dans les deux hypothèses (1).

	$\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$			CrO^4KH	
	T_m	Δ	Δ_m	T_m	Δ_m
Jones et Bassett (2).	0,40	1,872	46,8	0,50	23,4
»	0,30	1,400	46,6	0,60	23,3
»	0,20	0,946	47,3	0,40	23,6
Guldberg (2).....	0,15	0,80	53,3	0,30	26,6
Jones et Bassett...	0,1	0,49	49,0	0,20	24,5
Abegg et Cox (3)...	0,1	0,49	49,0	0,20	24,5
»	0,05	0,27	54,0	0,10	27,0

	$\text{Cr}^2\text{O}^7\text{Na}^2$			CrO^4NaH	
	T_m	Δ	Δ_m	T_m	Δ_m
Cornec.....	0,166	0,810	48,6	0,333	24,3
»	0,1	0,510	51,0	0,200	25,5

Les abaissments moléculaires seraient anormalement petits pour CrO^4KH ; ils sont au contraire, normaux pour $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{H}^2$ dissocié en Cr^2O^7 et 2K . Walden a montré que le bichromate de K présentait une variation anormale de la conductibilité avec la dilution; ce fait serait vraisemblablement dû à ce que $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ se décomposerait partiellement en solution très diluée. Rappelons que le pyrosulfate $\text{S}^2\text{O}^7\text{K}^2$ se décompose complètement, même en solution concentrée.

Acide. — Les formules des chromates et des bichromates en solution sont donc $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{M}^2$ et CrO^4M^2 , l'acide répond-il à la formule $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{H}^2$ ou à la formule

(1) Si, pour $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ on prend T_m et Δ comme coordonnées on voit que les diverses déterminations, sauf celle de Guldberg, viennent se placer sur une courbe très régulière.

(2) Cité par SPITALSKY, *Zeit. anorg. Chem.*, t. LIII, 1907, p. 184.

(3) ABEGG et COX, *Zeit. Phys. Chem.*, t. XLVIII, 1904, p. 725.

CrO^4H^2 ? De la comparaison de la conductibilité et de l'abaissement du point de congélation d'une solution d'acide chromique contenant 0^{al},5 de chrome au litre, Ostwald ⁽¹⁾ a conclu que l'acide était $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{H}^2$. Les mesures de Walden montrent que les solutions même assez concentrées (Cr dans 16¹), sont presque complètement dissociées; par suite, l'abaissement moléculaire de congélation doit être voisin de celui qui correspond à la dissociation complète.

Dans le Tableau ci-dessous, nous avons calculé les abaisssements moléculaires dans les deux hypothèses ⁽²⁾ $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{H}^2$ et CrO^4H^2 :

	$\text{Cr}^2\text{O}^7\text{H}^2$.			CrO^4H^2 .	
	T_m .	Δ .	Δ_m	T_m	Δ_m .
Cornec.....	0,500	2,865	57,3	1,000	28,6
Cornec	0,447	2,537	56,7	0,894	28,3
Jones et Bassett.....	0,400	2,220	55,4	0,800	27,7
Cornec	0,357	1,964	54,9	0,714	27,4
Abegg et Cox.....	0,340	1,830	53,8	0,680	26,9
Cornec	0,300	1,615	53,8	0,600	26,9
Jones et Bassett.....	0,300	1,610	53,6	0,600	26,8
Ostwald	0,250	1,340	53,6	0,500	26,8
Cornec.....	0,223	1,197	53,5	0,446	26,7
Jones et Bassett.....	0,200	1,050	52,4	0,400	26,2
Cornec	0,178	0,947	52,9	0,356	26,4
Jones et Bassett.....	0,150	0,775	51,6	0,300	25,8
Cornec	0,127	0,684	53,5	0,254	26,7
Jones et Bassett.....	0,100	0,526	52,6	0,200	26,3

Dans l'hypothèse où la formule est $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{H}^2$, on voit que les abaisssements moléculaires sont bien voisins du nombre ($18,5 \times 3 = 55,5$) correspondant à la dissociation complète. Dans le cas de la formule CrO^4H^2 , ils sont, au

⁽¹⁾ OSTWALD, *Zeit. Phys. Chem.*, t. II, 1888, p. 78.

⁽²⁾ Si l'on traduit graphiquement les résultats en prenant T_m et Δ comme coordonnées, on voit que l'accord entre les observations des différents auteurs est satisfaisant.

contraire, très éloignés de celui qui correspondrait à une dissociation complète, en supposant même que cette dissociation ne se fasse qu'en CrO^4H et H .

Spitalsky ⁽¹⁾, à la suite de ses études sur la catalyse, adopte également la formule $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{H}^2$ (ces expériences ont, d'ailleurs, été critiquées par Risenfeld) ⁽²⁾.

Wyrouboff ⁽³⁾, étudiant l'action des carbonates de Ca, Sr, Zn, Cu, etc. sur l'acide chromique, conclut que cet acide est vraisemblablement en solution à l'état d'acide dichromique et qu'il peut très bien se faire que, dans les solutions très concentrées, il soit à un état beaucoup plus condensé. Les mesures cryoscopiques n'indiquent rien à ce sujet; quand la concentration augmente, l'abaissement moléculaire augmente (ce qui est le cas général), et dépasse 55,5 ⁽⁴⁾.

Il est aisé maintenant de nous rendre compte de l'action de la soude sur l'acide chromique. Au point A de la courbe cryoscopique, nous avons une solution d'anhydride chromique qui renferme non CrO^3H^2 , mais l'acide dichromique $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{H}^2$. Quand nous ajoutons de la soude, l'abaissement cryoscopique diminue jusqu'en B. En ce point, la neutralisation est terminée; nous avons en solution le sel neutre de l'acide dichromique, le dichromate de soude $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{Na}^2$. De A à B, les solutions conservent une coloration rouge orange ⁽⁵⁾ due à l'ion Cr^2O^7 ; les propriétés physiques

⁽¹⁾ SPITALSKY, *Zeit. anorg. Chem.*, t. LIII, 1907, p. 184.

⁽²⁾ RIESENFELD, *D. Ch. G.*, t. XLIV, 1911, p. 147.

⁽³⁾ WYROUBOFF, *Bull. Soc. chim.*, t. V, 1909, p. 765.

⁽⁴⁾ La polymérisation et l'hydratation font varier l'abaissement moléculaire en sens inverse; on n'observe que la résultante des deux phénomènes; aussi il n'est possible de conclure, avec quelques chances de vérité, que dans les cas extrêmes.

⁽⁵⁾ La coloration des solutions de l'acide chromique et des bichromates a été étudiée au point de vue quantitatif par : SETTEGAST, *Wied. Ann.*, t. VII, 1879, p. 242; SABATIER, *C. R.*, t. CIII, 1886, p. 49; HANTZCH et CLARK, *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXIII, 1908, p. 367.

(conductibilité, abaissement cryoscopique, indice) varient d'une manière continue; comme dans le cas de l'acide sulfurique, il n'apparaît pas de sel acide. Les tri et tétrachromates, bien caractérisés à l'état solide ⁽¹⁾, n'apparaissent également pas.

Si nous poursuivons l'addition de soude, nous n'observons pas une courbe continue entre B et D, comme dans le cas de l'acide sulfurique, ni une courbe se continuant dans la direction de AB, comme si la neutralisation se poursuivait normalement. Il se produit, en effet, une réaction entre la soude et le sel neutre, réaction accompagnée d'un changement de teinte dû à l'apparition d'un ion nouveau, l'ion CrO^4 . La solution vire progressivement au jaune jusqu'au point C où la réaction est terminée; nous avons alors en solution $\text{CrO}^4 \text{Na}^2$, sel neutre d'un acide monochromique inconnu. Les solutions plus riches en soude se comportent comme des mélanges de $\text{CrO}^4 \text{Na}^2$ et de NaOH .

CHAPITRE X.

Acide periodique.

Les changements de coloration dans le cas de l'acide chromique attirent l'attention sur les complications possibles du phénomène de neutralisation. Il est naturel de penser que des phénomènes analogues existent chez des acides où l'absence de coloration des ions ne les fait point soupçonner *a priori*. C'est le cas de l'acide periodique, où nous avons encore rencontré une neutralisation suivie

⁽¹⁾ Voir notamment : WYROUBOFF, *Bull. Soc. chim.*, 2^e série, t. XXXV, 1881, p. 162; SCHREINEMAKERS, *Arch. Neerland.*, 2^e série, t. II, 1906, p. 313; KOPPEL et BLUMENTHAL, *Zeit. anorg. Chem.*, t. LIII, 1907, p. 228.

d'une réaction du sel neutre sur la base avec formation de sels correspondant à différents acides.

Les divers auteurs qui se sont occupés de l'acide periodique ont émis sur sa constitution et sur sa basicité les opinions les plus contradictoires. La pentabasicité avec la formule $\text{IO}^6 \text{H}^5$ semble cependant avoir été le plus généralement adoptée ⁽¹⁾, en raison de l'existence d'un periodate d'argent contenant 5^{at} d'argent pour 1^{at} d'iode. Les travaux les plus récents nous présentent, par contre, l'acide periodique comme un acide bibasique mixte.

Miolati et Masceti ⁽²⁾, en suivant la variation de la conductibilité électrique pendant la neutralisation de l'acide periodique, ont obtenu une courbe analogue à celle de l'acide phosphoreux. Deux composés, où l'iode et le sodium sont dans les rapports $\frac{1}{7}$ et $\frac{1}{2}$, sont mis en évidence.

Giolitti ⁽³⁾, en appliquant la méthode de Bottger, conclut également que l'acide periodique est bibasique mixte. (Cette méthode, comme la méthode des conductibilités, n'indique que deux acidités, dans le cas de l'acide phosphorique ou de l'acide arsénique).

Cryoscopie. — Nous avons étudié, par cryoscopie, la neutralisation d'une solution d'acide periodique contenant 0^{at},3 d'iode au litre. La solution a été faite à partir de l'acide cristallisé, et dosée volumétriquement par la soude, en présence de méthylorange ⁽⁴⁾.

Quand on ajoute de la soude (0^{mol},3 au litre) à l'acide periodique, l'abaissement diminue; il y a précipitation

⁽¹⁾ Voir en particulier Article de Sabatier : *Traité de Moissan*, t. I, p. 323.

⁽²⁾ MIOLATI et MASCETI, *Gazz. chim. ital.*, t. XXXI, 1901, p. 93.

⁽³⁾ GIOLITTI, *Atti. r. Accad. Lincei*, 1^{er} sem. 1905, p. 217.

⁽⁴⁾ ASTRUC et MURCO, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXVII, 1900, p. 929.

de sel à la température de congélation, avant qu'on ait ajouté 2^{mol} de soude par atome d'iode.

La courbe représentative (fig. 24, courbe de gauche) présente une cassure très nette, caractérisant un composé

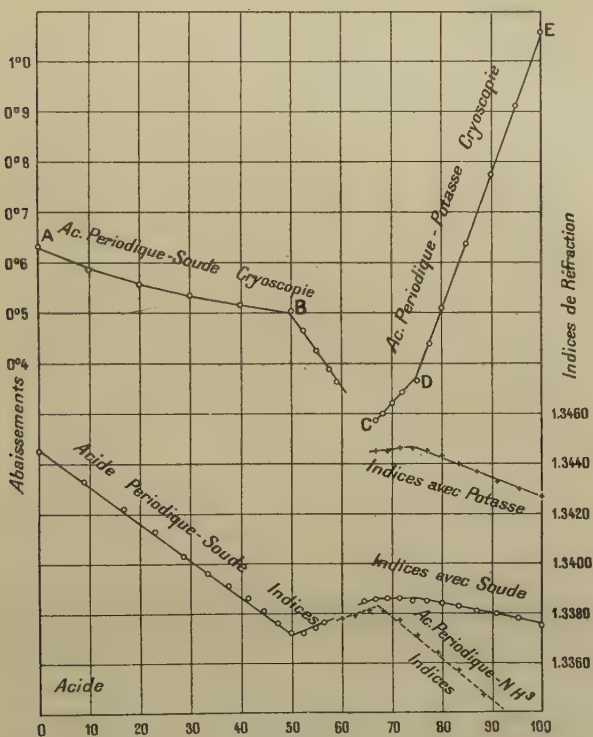


Fig. 24.

où l'iode et le sodium sont dans le rapport $\frac{1}{1}$. En remplaçant la soude par la potasse, on obtient un précipité dès le début.

Si l'on part de la soude et qu'on ajoute de l'acide périodique, on constate encore que l'abaissement cryoscopique diminue; la précipitation du sel commence à peu près

quand on a ajouté 1^{at} d'iode pour 3^{mol} de soude. La ligne représentative est une droite (elle n'est pas figurée).

Acide periodique (0^{at},3 d'iode au litre) et NaOH (0^{mol},3 au litre).

Volumes		Abaissements.
d'acide.	de base.	
100	0	0,635
90	10	0,589
80	20	0,559
70	30	0,537
60	40	0,519
50	50	0,505
47,5	52,5	0,467
45	55	0,425
42,5	57,5	0,388
41	59	0,364

Précipités.

26	74	0,350
25	75	0,361
20	80	0,491
15	85	0,625
10	90	0,753
0	100	1,016

Si l'on opère avec de la potasse, on peut ajouter jusqu'à 1^{at} d'iode (à l'état d'acide periodique) pour 2^{mol} de potasse avant d'avoir un précipité. La courbe représentative (*fig. 24*, courbe de droite) est formée par deux droites se coupant en un point correspondant à une solution qui renferme 3^{at} de potassium pour 1^{at} d'iode (1).

(1) Nous avons étudié la neutralisation de différentes solutions d'acide periodique, dont la concentration variait entre 0^{at},45 et 0^{at},20 d'iode; les composés indiqués étaient toujours les mêmes. La solution à 0,3 est celle qui donne les résultats les plus nets. Avec les solutions plus concentrées les précipitations se produisent plus tôt, les lacunes sont plus grandes; avec les solutions plus diluées, les variations sont plus faibles et, par suite, les cassures sont moins nettes.

Acide periodique ($0^{\text{at}},3$ d'iode au litre) et KOH ($0^{\text{mol}},3$ au litre).

Volumes		
d'acide.	de base.	Abaissements.
33,3	66,6	$0,286$
32,0	68,0	$0,300$
30,0	70,0	$0,321$
28,0	72,0	$0,342$
25,0	75,0	$0,365$
22,5	77,5	$0,440$
20,0	80,0	$0,511$
15,0	85,0	$0,640$
10,0	90,0	$0,776$
5,0	95,0	$0,914$
0,0	100,0	$1,060$

Comme on le voit, le diagramme cryoscopique complet ne peut être établi, en raison de la faible solubilité des sels, ni avec la soude ni avec la potasse. En réunissant les diagrammes relatifs à ces deux bases, il subsiste encore une lacune, mais elle est assez faible pour qu'il n'y ait pas de doute sur l'existence, en solution, de trois composés pour lesquels l'iode et le métal alcalin sont dans les rapports $\frac{1}{1}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$. La cryoscopie indique donc un composé de plus (composé $\frac{1}{3}$) que la conductibilité.

Indice de réfraction. — Nous avons examiné, de la même manière, comment variait l'indice de réfraction dans la neutralisation de l'acide periodique. Une solution d'acide ($0^{\text{at}},5$ d'iode au litre) et une solution de soude ($0^{\text{mol}},5$ au litre) ont été mélangées en proportions variables. Les mesures ont été effectuées à 25° - 26° . Les solutions, contenant de 56,5 à 64,5 de soude, n'ont pu être étudiées en raison de la formation de précipités.

Acide periodique (0^{at} , 5 d'I au litre) et NaOH (0^{mol} , 5 au litre).

Volumes		Indices.
d'acide.	de base.	
100,0	0,0	1,3445
91,0	9,0	1,3433
83,4	16,6	1,3422
77,0	23,0	1,3413
71,4	28,6	1,3403
66,7	33,3	1,3396
62,5	37,5	1,3391
58,8	41,2	1,3386
55,6	44,4	1,3381
52,7	47,3	1,3376
50,0	50,0	1,3372
47,7	52,3	1,3372
45,4	54,6	1,3374
43,5	56,5	1,3376

à 26°

Précipités.

35,5	64,5	1,3385
33,3	66,7	1,3386
31,0	69,0	1,3386
28,5	71,5	1,3386
25,8	74,2	1,3385
23,0	77,0	1,3385
20,0	80,0	1,3384
16,6	83,4	1,3383
13,0	87,0	1,3381
9,0	91,0	1,3380
4,7	95,3	1,3378
0,0	100,0	1,3375

à 25°

Malgré la lacune, on voit que le diagramme (*fig. 24*, courbe en trait plein) est formé de quatre droites se coupant en des points correspondant aux composés $\frac{1}{1}$, $\frac{1}{2}$, et $\frac{1}{3}$ (assez mal indiqué). En remplaçant la soude par de l'ammoniaque (*fig. 24*, courbe en pointillé), on caractérise, de la façon la plus nette, le composé $\frac{1}{2}$; le composé $\frac{1}{3}$

n'apparaît pas. Les solutions contenant plus de 44,4 pour 100 d'acide n'ont pu être étudiées.

Acide periodique (0st, 5 d'iode au litre)
et NH_3 (0^{mol}, 5 au litre); $t = 25^\circ$.

Volumes.		
d'acide.	de base.	Indices.
44,4	55,6	1,3374
42,3	57,7	1,3376
40,0	60,0	1,3378
37,5	62,5	1,3379
34,8	65,2	1,3381
31,8	68,2	1,3381
28,6	71,4	1,3377
25,0	75,0	1,3371
21,0	79,0	1,3364
16,7	83,3	1,3357
11,7	88,3	1,3347
6,2	93,8	1,3331
0,0	100,0	1,3326

Pour qu'il ne subsiste aucun doute sur l'individualité du composé $\frac{t}{3}$, nous avons opéré, dans la région de ce composé, avec de la potasse et en liqueurs plus concentrées.

Acide periodique (0st, 967 d'I au litre)
et KOH (1^{mol} au litre) $t = 25^\circ$.

Volumes.		
d'acide.	de base.	Indices.
33,3	66,7	1,3445
31,0	69,0	1,3445
28,5	71,5	1,3446
25,8	74,2	1,3446
23,0	77,0	1,3445
20,0	80,0	1,3443
16,6	83,4	1,3440
13,0	87,0	1,3437
9,0	91,0	1,3433
4,7	95,3	1,3430
0,0	100,0	1,3427

La courbe montre (fig. 24, courbe de droite en trait plein), sans aucun doute, l'existence du composé $\frac{1}{3}$ (la position calculée est 25,6 pour 100 d'acide:)

Remarquons que l'on connaît, à l'état solide, des periodates de potassium et de sodium correspondant aux rapports $\frac{1}{1}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, mais qu'on n'en connaît pas qui renferment plus de 3^{at} de métal alcalin par atome d'iode. Avec l'ammoniaque, on ne connaît que des sels répondant aux rapports $\frac{1}{1}$ et $\frac{1}{3}$. L'étude chimique, l'étude des variations des abaisséments cryoscopiques et celle des indices de réfraction sont donc en accord.

Le diagramme cryoscopique de neutralisation ne ressemblant à aucun de ceux obtenus jusqu'ici, nous ne pouvons considérer l'acide periodique comme un acide tribasique, comparable à l'acide phosphorique ou à l'acide arsénique, par exemple. Nous allons voir que les faits s'expliquent aisément, comme dans le cas de l'acide chromique, par une neutralisation, suivie d'une réaction du sel neutre sur la base avec formation de sels correspondant à différents acides.

Formules de l'acide et des sels alcalins. Sels $\frac{1}{1}$. — Les periodates alcalins, correspondant au rapport $\frac{1}{1}$, sont connus à l'état solide; l'analyse conduit à leur donner les formules suivantes : IO^4K , IO^4Na , $\text{IO}^4\text{Na } 2\text{H}^2\text{O}$, $\text{IO}^4\text{Na } 3\text{H}^2\text{O}$, IO^4NH^4 . Le periodate de potasse est isomorphe ⁽¹⁾ du perchlorate ClO^4K .

Les coefficients d'accroissement de conductibilité du perchlorate et du periodate de soude sont tout à fait voisins ⁽²⁾; ils conviennent aux formules ClO^4Na et IO^4Na . Les valeurs tonométriques, obtenues pour le periodate de

⁽¹⁾ RAMMELSBERG, *Ann. Phys. Chim. Pogg.*, t. CXXXIV, 1868, p. 370.

⁽²⁾ WALDEN, *Zcit. Phys. Chem.*, t. II, 1888, p. 66.

soude ⁽¹⁾, s'accordent bien aussi avec la formule $\text{IO}^4 \text{Na}$. La valeur de l'abaissement cryoscopique, que nous avons observée pour la solution correspondant à ce sel, conduit à un abaissement moléculaire de 33,6, normal pour un sel de formule $\text{IO}^4 \text{Na}$.

Les periodates $\frac{1}{1}$ sont donc analogues aux perchlorates; ils répondent à la formule $\text{IO}^4 \text{M}$.

Acide. — Il est alors logique d'essayer de faire correspondre l'acide periodique à l'acide perchlorique, en lui donnant la formule $\text{IO}^4 \text{H}$. Nous allons voir que les faits s'interprètent bien dans cette hypothèse.

Aux grandes dilutions les deux acides ont des conductibilités voisines; ces conductibilités sont normales pour des acides monobasiques. Pour les solutions moins diluées, l'acide periodique est beaucoup moins conducteur que l'acide perchlorique ⁽²⁾. Il est donc beaucoup moins dissocié, et ceci doit se retrouver par cryoscopie (rappelons que l'acide iodique est de même beaucoup moins dissocié que l'acide chlorique).

Effectivement, tandis que l'acide perchlorique présente des abaisséments moléculaires voisins de $18,5 \times 2 = 37$, qui correspondrait à la dissociation complète, l'acide periodique nous a donné des abaisséments moléculaires beaucoup plus faibles, voisins de 22.

⁽¹⁾ ROSENHEIM et LIEBKNECHT, *ieb. Ann. Ch.*, t. CCCVIII, 1899, p. 40.

⁽²⁾ OSTWALD, *Lehrbuch der Allgem. Chem.*, t. II, 1^{re} partie, p. 723-724 :

φ .	$\text{ClO}^4 \text{H}$.	$\text{IO}^4 \text{H}$.
	μ	μ
4.....	349	101
32.....	374	209
1024.....	382	363

L'unité de résistance est le Siemens.

Acide periodique IO^4H .

Nombre de molécules au litre.	Abaissements.	Abaissements moléculaires.
1,035	2,237	21,6
0,900	1,930	21,4
0,828	1,769	21,4
0,752	1,597	21,2
0,690	1,462	21,2
0,591	1,259	21,3
0,517	1,100	21,3
0,465	0,976	21,0
0,460	0,980	21,5
0,417	0,873	20,9
0,394	0,845	21,4
0,321	0,682	21,2
0,306	0,662	21,6
0,300	0,634	21,1
0,250	0,542	21,7

(Les solutions ci-dessus ont été préparées à partir de quatre échantillons différents d'acide.)

Pour une solution contenant $0^{\text{mol}},25$ il y a, au plus, d'après la conductibilité (en prenant μ 1024 pour conductibilité limite), 27 pour 100 d'acide dissocié. Si la formule est bien IO^4H , l'abaissement moléculaire doit être, au plus, égal à $(1 + 0,27) \times 18,5 = 23,5$. L'observation directe a donné 21,7.

L'abaissement moléculaire varie très peu quand la concentration augmente; il n'y a pas indice de polymérisation pour les solutions concentrées.

Si l'on prenait pour l'acide une formule en I^2 , les abaissements moléculaires seraient voisins de 43,5, c'est-à-dire supérieurs à ceux de l'acide sulfurique; il y aurait désaccord complet avec la conductibilité.

Nous adopterons donc, pour l'acide periodique en solution, la formule IO^4H , et nous regarderons le corps IO^6H^5 qu'on obtient par cristallisation des solutions, comme un

hydrate $\text{IO}^{\text{I}}\text{H}$, $2\text{H}^2\text{O}$, hydrate bien plus stable que l'acide lui-même, qu'on n'a pu obtenir que dans des conditions bien particulières ⁽¹⁾. Rappelons que les hydrates de l'acide perchlorique sont aussi très stables.

Sels $\frac{1}{2}$. — Le sel de potassium, correspondant au rapport $\frac{1}{2}$ préparé par neutralisation, a donné les abaisséments cryoscopiques suivants :

Periodate de potassium $\frac{1}{2}$.

Nombre d'atomes d'iode au litre.	Abaisséments.	Abaisséments moléculaires :	
		formule en I.	formule en I ² .
0,240	0,599	25,0	49,9
0,171	0,459	26,8	53,7
0,133	0,372	28,0	55,9
0,092	0,274	29,8	59,6

Ce sel ne peut contenir un seul atome d'iode dans sa formule : les abaisséments moléculaires (25 à 29,7) seraient anormalement petits pour un sel renfermant 2^{at} de potassium dans sa molécule.

Si l'on suppose, au contraire, qu'il contient 2^{at} d'iode et, par suite, 4^{at} de potassium, les abaisséments moléculaires deviennent deux fois plus forts; ils sont du même ordre que ceux des pyrophosphates et des hypophosphates neutres.

La valeur de l'accroissement de conductibilité ⁽¹⁾, entre $\nu = 32$ et $\nu = 64$, du periodate de soude $\frac{1}{2}$, conduit également, d'après la règle de Walden, à une formule en I².

La formule la plus simple qui puisse rendre compte des faits est $\text{I}^2\text{O}^9\text{M}^{\text{I}}$. Les trois periodates $\frac{1}{2}$ connus à l'état

⁽¹⁾ LAMB, *Americ. Chem. Journ.*, t. XXVII, 1902, p. 134.

⁽²⁾ WALDEN, *loc. cit.*

solide, ne devraient donc pas, selon nous, s'écrire $10^6 \text{ H}^3 \text{ Na}^2 \cdot 10^6 \text{ F}^3 \text{ K}^2 \cdot 3 \text{ H}^2 \text{ O} \cdot 10^6 \text{ H}^3 (\text{NH}^4)^2$ comme on le fait souvent, mais $1^2 \text{ O}^9 \text{ Na}^4 \cdot 3 \text{ H}^2 \text{ O} \cdot 1^2 \text{ O}^9 \text{ K}^4 \cdot 9 \text{ H}^2 \text{ O} \cdot 1^2 \text{ O}^9 (\text{NH}^4)^4 \cdot 3 \text{ H}^2 \text{ O}$. Cette façon de voir se trouve fortifiée par le fait que $1^2 \text{ O}^9 \text{ K}^4 \cdot 9 \text{ H}^2 \text{ O}$ perd $9 \text{ H}^2 \text{ O}$ dans le vide sulfurique, que $1^2 \text{ O}^9 (\text{NH}^4)^4 \cdot 3 \text{ H}^2 \text{ O}$ perd $3 \text{ H}^2 \text{ O}$ à 100° , et que le sel de sodium perd de l'eau à 200° , bien avant de se décomposer. Les periodates $\frac{1}{2}$ dérivent donc de $1^2 \text{ O}^9 \text{ H}^4$ et non de 10^6 H^5 .

Sel $\frac{1}{3}$. — Les solutions du sel de potasse $\frac{1}{3}$, préparées par neutralisation, ont donné les abaisséments suivants :

Periodate de potasse $\frac{1}{3}$.

Nombre d'atomes d'iode au litre.	Abaisséments.	Abaisséments moléculaires pour une formule en I.
0,194	0,849	43,8
0,145	0,675	46,5
0,116	0,566	48,8
0,083	0,429	51,7
0,065	0,349	53,7
0,053	0,294	55,5

Les abaisséments moléculaires, exprimés par rapport à une formule ne contenant que 1^{at} d'iode, sont du même ordre que ceux trouvés pour les pyro et les hypophosphates tri.

Les valeurs de la conductibilité électrique du sel de sodium ⁽¹⁾ montrent qu'il se décompose assez rapidement, quand la dilution croît; la valeur de l'accroissement de conductibilité équivalente entre $\nu = 32$ et $\nu = 64$ est de 11,8; cette valeur ne peut s'appliquer qu'à un sel ne contenant que 1^{at} d'iode.

La formule la plus simple qu'on puisse donner aux

(1) WALDEN, *loc. cit.*

sels $\frac{1}{3}$ est IO^5M^3 ; ils s'écriraient alors $\text{IO}^5\text{K}^3\frac{4}{3}\text{H}^2\text{O}$ et $\text{IO}^6\text{Na}^3\text{H}^2\text{O}$. Une formule $\text{IO}^6\text{M}^3\text{H}^2$ n'est pas impossible; il serait nécessaire, pour se prononcer, d'examiner comment se comportent ces sels à l'état solide.

Il est aisé maintenant de nous rendre compte de l'action des bases alcalines sur l'acide periodique, et de comprendre la courbe cryoscopique obtenue. En A nous avons l'acide periodique IO^4H , acide monobasique assez peu dissocié; quand nous ajoutons de la soude, l'abaissement diminue, et, au point B, la neutralisation est terminée; nous avons alors en solution le periodate IO^4Na , sel neutre dérivant normalement de l'acide IO^4H .

Si nous continuons l'addition de soude, la courbe ne se dirige pas vers le point E, comme dans le cas d'un acide monobasique ordinaire; elle ne se continue pas non plus dans une direction voisine de AB, comme dans le cas d'un acide bibasique. A mesure qu'on ajoute de la soude, elle réagit sur IO^4Na , pour donner un sel, $\text{I}^2\text{O}^9\text{Na}^4$, sel neutre, d'un acide inconnu $\text{I}^2\text{O}^9\text{H}^4$; par suite de la gémination des molécules, l'abaissement diminue rapidement. Le sel, très peu soluble, se précipite avant qu'on ait atteint le point C.

Si l'on opère, au contraire, avec la potasse, il se fait, dès le début, un précipité du sel IO^4K , peu soluble. Quand on poursuit l'addition de potasse, le précipité augmente; puis la potasse réagit progressivement sur IO^4K ; au point C le précipité est entièrement dissous, la solution renferme $\text{I}^2\text{O}^9\text{K}^4$, qui, contrairement, au sel de sodium, est assez soluble. La potasse, introduite en excès, réagit encore sur ce sel neutre, pour donner un sel ne contenant que 1^{at} d'iode, probablement IO^6K^3 ; par suite de ce dédoublement, l'abaissement croît. Au delà du point D, qui correspond à ce composé, on n'a plus que des mélanges avec la potasse. On trouve donc successi-

vement, en solution, les sels neutres correspondant à trois acides différents.

Remarque I. — Thomsen a trouvé, dans l'action de la potasse sur l'acide periodique, les dégagements de chaleur suivants: 1^{re} molécule, 5^{cal}, 15; 2^e molécule, 21^{cal}, 5; 3^e molécule, 3^{cal}, 1. Ces nombres seraient singuliers et anormaux, on comprendrait difficilement, s'il s'agissait de la simple neutralisation d'un acide polybasique, que la seconde molécule de potasse donne un dégagement de chaleur beaucoup supérieur à la première. Dans notre interprétation, ces nombres représentent les dégagements de chaleur relatifs à trois réactions différentes, et l'on conçoit qu'ils puissent se ranger dans un ordre quelconque.

Remarque II. — Les résultats précédents sont relatifs à la potasse et à la soude. On doit penser qu'avec les autres bases il y a encore neutralisation, puis réaction d'un excès de base sur le sel neutre. Il semble, d'après l'examen des sels connus à l'état solide, que ces réactions peuvent être différentes, aller plus ou moins loin suivant la base employée. On connaît des sels renfermant jusqu'à 2 NH⁺, 3 K, 3 Na, $\frac{4}{2}$ Pb, $\frac{5}{2}$ Cu, 5 Ag pour 1^{at} d'iode. Nous espérons revenir sur ces faits.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Nous avons étudié comment varie le point de congélation pendant la neutralisation d'une solution acide par une solution de base de même titre moléculaire et représenté graphiquement le phénomène en portant les abaisséments en ordonnées et la composition des mélanges en abscisses.

Dans le cas des acides monobasiques (chlorhydrique, chlorique, perchlorique, acétique, phénol) neutralisés par

une base forte, potasse ou soude, les diagrammes obtenus sont formés de deux branches de courbes à peu près rectilignes dont l'intersection correspond au sel neutre. La cryoscopie est un indicateur de la fin de la neutralisation.

Dans le cas des acides polybasiques (sulfurique, oxalique, carbonique, résorcine, arsénique, citrique), neutralisés par la potasse ou par la soude, elle indique encore la neutralisation complète par un minimum de l'abaissement de congélation. La position du minimum met en évidence la basicité de l'acide; les acides phosphorique, phosphoreux, hypophosphoreux, apparaissent ainsi respectivement comme tribasique, bibasique, monobasique.

La cryoscopie permet de déceler non seulement des acidités plus faibles que celles indiquées par le méthylorange, mais elle permet encore, ce qui est plus intéressant, de mettre en évidence des acidités qui, par leur faiblesse, échappent à la phtaléine. Ce n'est pas toutefois un indicateur absolu; certaines acidités particulièrement faibles, comme la seconde de l'hydrogène sulfuré et la troisième fonction phénolique du pyrogallol, lui échappent.

En remplaçant la potasse ou la soude par l'ammoniaque on obtient généralement des résultats analogues, toutefois certaines acidités, indiquées dans le cas d'une base forte (troisième de l'acide phosphorique, troisième de l'acide arsénique) ne le sont plus dans le cas de l'ammoniaque.

En dehors des sels neutres, qui sont indiqués avec une grande netteté, les diagrammes cryoscopiques montrent que les sels acides sont caractérisés par des brisures beaucoup moins nettes, brisures qui sont dubitatives dans certains cas et qui peuvent même disparaître complètement. Quant aux sel acides anormaux, généralement considérés comme des composés d'addition, ils n'apparaissent jamais.

On sait que la conductibilité électrique a été systématiquement appliquée à l'étude de la neutralisation. Les deux méthodes : conductibilité et cryoscopie, ne donnent

pas les mêmes résultats, elles se complètent. La méthode cryoscopique est supérieure à la méthode des conductibilités pour la détermination de la basicité.

Dans la seconde Partie de notre travail, nous nous sommes attaché à l'étude de quelques acides minéraux dont la formule et la basicité ne sont pas clairement établies. Si la cryoscopie ne permet pas de déterminer à coup sûr la formule d'un acide, c'est-à-dire d'un électrolyte, elle peut, en effet, faire rejeter certaines formules, restreindre en quelque sorte l'indétermination et ainsi faire parvenir souvent au résultat d'une manière rapide.

Voici résumées les conclusions auxquelles nous avons été conduit par la méthode cryoscopique et par l'examen d'arguments de toute nature.

L'acide iodique correspond à la formule IO^3H et non à la formule doublée qui a été souvent proposée.

Malgré l'absence de sels acides, l'acide dithionique est bibasique et sa formule est $\text{S}^2\text{O}^6\text{H}^2$, double de la plus simple possible.

L'acide hypophosphorique répond à la formule $\text{P}^2\text{O}^6\text{H}^4$ et non à la formule PO^3H^2 , la cryoscopie de l'acide ne laisse pas de doute à ce sujet. Des objections avaient été faites à notre façon de voir; nous croyons les avoir réfutées.

L'acide pyrophosphorique $\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^4$ est, comme l'acide hypophosphorique, tétrabasique mixte; ces deux acides se comportent de façon analogue au point de vue physico-chimique.

Les solutions obtenues à partir de P^2O^5 ordinaire, de P^2O^5 cristallisé, de l'acide métaphosphorique vitreux, du métaphosphate de plomb, renferment toujours un peu d'acide pyro à côté de l'acide métaphosphorique. Celui-ci est, dans ces solutions, polymérisé au moins trois fois, probablement plus, sans qu'il soit possible de préciser.

L'acide sélénieux se comporte comme bibasique mixte;

les solutions obtenues par demi-neutralisation renferment les bisélénites SeO^3MH et non les pyrosélénites $\text{Se}^2\text{O}^5\text{M}^2$.

Les acides borique et arsénieux sont monobasiques en solution; il n'est pas possible de se prononcer entre les formules BO^2H ou BO^3H^3 et AsO^2H ou AsO^3H^3 . La courbe cryoscopique de l'acide borique met en évidence la formation de sels condensés en solution.

Dans le cas des acides chromique et periodique, nous avons obtenu des diagrammes cryoscopiques d'un type tout particulier, montrant que, pour ces acides, le phénomène de la neutralisation se trouve compliqué d'une réaction du sel neutre sur la base en excès, avec formation en solution de sels correspondant à différents acides.

La solution d'anhydride chromique contient l'acide $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{H}^2$ dont le sel neutre, $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{Na}^2$ réagit sur la soude pour donner CrO^4Na^2 , sel neutre d'un acide inconnu CrO^4H^3 .

L'acide periodique est un acide de formule IO^4H ; 1^{mol} de potasse le neutralise en donnant le sel neutre IO^4K ; une seconde molécule de potasse réagit sur ce sel et donne $\text{I}^2\text{O}^9\text{K}^4$; une troisième molécule réagit encore pour donner un sel ne contenant plus que 1^{at} d'iode dans sa molécule.

Nous espérons avoir montré, par notre travail, l'intérêt que présente la méthode cryoscopique pour l'étude des réactions qui se produisent en solution; elle conduit à des résultats qui permettent de préciser et souvent de modifier ceux obtenus par la méthode des conductibilités électriques.

Au cours de notre étude, nous avons utilisé également les variations de l'indice de réfraction pendant la neutralisation d'un certain nombre d'acides (citrique, phosphorique, phosphoreux, carbonique, iodique, dithionique, pyrophosphorique, sélénieux, chromique, periodique) par

la soude ou la potasse et par l'ammoniaque. Cette méthode, en indiquant souvent les sels acides avec une grande netteté, complète heureusement la méthode cryoscopique.

Vu et approuvé :

Paris, le 24 juillet 1912.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 24 juillet 1912.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Conductibilité électrique des mélanges d'acide sélénieux
et d'ammoniaque.

Vu et approuvé :

Paris, le 24 juillet 1912.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 24 juillet 1912.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

50476 PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS.
Quai des Grands-Augustins, 55.
